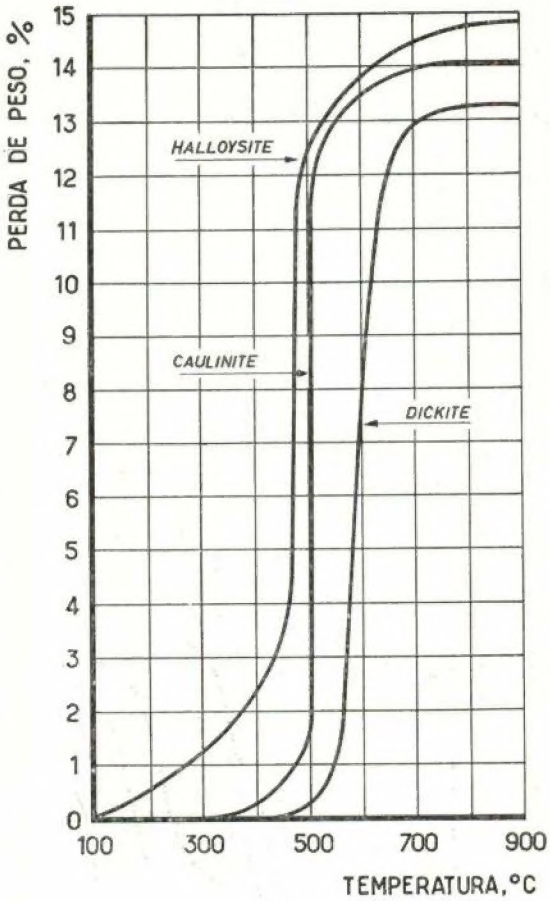


Fig. 1 — Curvas de desidratação dalguns minerais do grupo da caulinite. (28)

A temperaturas superiores a 950° C forma-se a mullite, cuja composição química é $3O_3Al_2.2\,SiO_2$.

A 1100° C desaparece a alumina γ e entre esta temperatura e 1300° C aparece a cristobalite; por volta de 1500° C forma-se uma mistura de mullite, cristobalite e vidro.

A perda total de peso da caulinite pura é superior a 14 %.

O desenvolvimento das propriedades pozolânicas da caulinite torna-se marcado entre 300 e 550° C e, após 800° C, a queda na reactividade pozolânica é extremamente importante (fig. 35, § 41).

A desidratação da anauxite é semelhante mas a alteração da rede cristalina dá-se entre 400 e 500° C. A desidratação completa também se dá mais cedo, por volta de 650° C, conforme a composição química da anauxite.

7.2. Acção da temperatura sobre os minerais do grupo da montmorillonite. — A fórmula estrutural dos minerais do grupo da montmorillonite, sem considerar as substituições que podem ocorrer na rede cristalina, é (26):

$$(OH)_4\ Si_8O_{20}Al_4\ .\ n\ OH_2$$

significando $n\ OH_2$ um número variável de moléculas de água que existe entre as camadas cristalinas do mineral.

A composição centesimal é, sem considerar a água entre as camadas,

SiO_2 — 66,7 %
O_3Al_2 — 28,3 %
OH_2 — 5 %.

Este grupo inclui grande número de minerais, que ocorrem em partículas extremamente pequenas, pelo que as observações aos raios X apenas se podem fazer sobre o mineral pulverizado. Inclui uma grande variedade de substâncias, pondo difíceis problemas de nomenclatura, com diferentes composições químicas mas que dão essencialmente os mesmos diagramas aos raios X.

Os principais minerais deste grupo são os seguintes:

montmorillonite	$(OH)_4\ Si_8\ (Al_{3,34}\ Mg_{0,66})\ O_{20}$
beidellite.	$(OH)_4 (Si_{6,34}\ Al_{1,66})\ Al_{4,34}\ O_{20}$ ou $(OH)_4\ (Si_6Al_2)\ Al_{4,44}\ O_{20}$
nontronite. . . .	$(OH)_4\ (Si_{7,34}\ Al_{0,66})\ Fe_4^{3+}\ O_{20}$ ou $(OH)_4\ (Si_{6,34}\ Al_{1,66})\ Fe_{4,34}^{3+}\ O_{20}$
saponite	$(OH)_4\ (Si_{7,34}\ Al_{0,66})\ Mg_6\ O_{20}$ ou $(OH)_4\ (Si_{6,66}\ Al_{1,34})\ (Mg_{5,34}\ Al_{0,66})\ O_{20}$
hectorite	$(F,OH)_4\ Si_8\ (Mg_{5,34}\ Li_{0,66})\ O_{20}$
sauconite.	$(OH)_4\ (Si_{6,94}\ Al_{1,06})\ (Al_{0,44}\ Fe_{0,34}\ Mg_{0,36}\ Zn_{4,80})\ O_{20}$.

Os grupos Si Al têm todos uma deficiência de carga de modo que necessitam a adição de um catião exterior à camada de silicato para contrabalançar a estrutura.

Os três primeiros minerais pertencem a uma série isomorfa cujos componentes têm todos a mesma estrutura cristalográfica, diferindo apenas na substituição de átomos de silício por átomos de alumínio.

Nos minerais deste grupo o alumínio pode ser substituído por átomos de ferro, magnésio,

níquel e zinco. A hectorite é uma saponite sem alumínio o qual foi substituído por lítio e na qual o hidróxilo pode ser substituído pelo flúor [29]. A sauconite é uma saponite com o magnésio quase todo substituído pelo zinco, contendo ferro e alumínio.

A montmorillonite e a beidellite podem ter cálcio e magnésio na sua estrutura mas como se desconhece a sua posição não se representam.

Estas substituições conduzem ao desenvolvimento da capacidade para adsorver e trocar catiões, cuja natureza e percentagem afectam significantemente as propriedades químicas e físicas das argilas.

Os minerais do grupo da montmorillonite são provenientes da decomposição dos minerais ferromagnesianos e dos feldspatos das rochas eruptivas, quando a decomposição se faz simultâneamente; então o ferro, o magnésio, o alumínio e a sílica são postos em liberdade, formando-se os minerais deste grupo. Quando a circulação da água é grande e a acção dos agentes atmosféricos é completa, então pode desaparecer o magnésio e o ferro, e forma-se a caulinite. A montmorillonite forma-se pois em solos com pouca circulação de água e com oxidação reduzida.[17]

Como já vimos, a água no grupo da montmorillonite está parte combinada e parte ligada com certa liberdade à rede cristalina dos minerais (adsorvida) de tal sorte que pode sair sem que a rede cristalina sofra alteração, ao contrário do que acontece com os minerais do grupo da caulinite.

Até 100° C sai a água de molhagem e entre 120 e 200° C sai a água zeolítica, intercalada, com notável efeito endotérmico. Representa cerca de 3/4 da água total; a água restante, 1/4, é combinada.

Até 200° C a perda de água é reversível; de 200 a 300° C a perda começa a ser irreversível, e, a 500° C os iões H^+ e OH^- da rede cristalina começam a sair com velocidade crescente até cerca de 700° C. A desidratação continua depois mais lentamente à medida que a temperatura aumenta, e fica substancialmente completa a 1100° C. Entre 500 e 700° C a montmorillonite perde 5 a 6% do seu peso, perdendo de 4,6 a 9,8% entre 97 e 800° C (fig. 2).

O grau de desidratação da montmorillonite depende contudo da composição química, do seu grau de alteração e dos catiões móveis da argila. Com a primeira perda de água adsorvida e zeolítica, a rede cristalina fica inalterada; mas, com a água que sai a 500° C, começa a desintegração da rede cristalina, como o mostra a análise com os raios X, originando-se uma contracção irreversível ao longo da direcção normal aos planos recticulares nos quais estão contidos os catiões de Si, Al, Fe, Mg e O. Após cerca de 850° C o mineral desintegra-se completamente, de tal sorte que o diagrama dos raios X já nada acusa da sua estrutura, formando-se então a espinela e a cristobalite β em quantidades progressivamente crescentes até 1100° C.

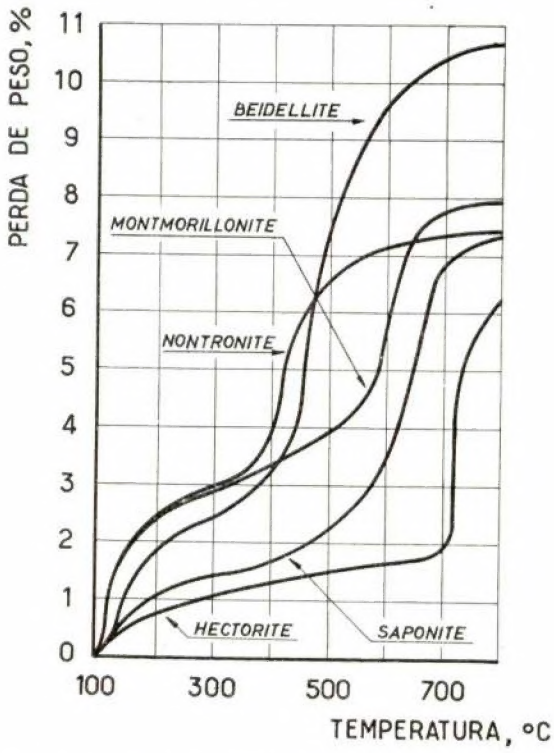


Fig. 2 — Curvas de desidratação dalguns minerais do grupo da montmorillonite. [28] [29]

A desidratação da beidelite (fig. 2) é semelhante à da montmorillonite, mas a perda dos iões H^+ e OH^- e a contracção da rede dão-se a temperaturas inferiores, a 400 e 500° C, estando a desidratação completa por volta de 1100° C também. A beidelite pode perder mais de 12 % do seu peso durante o aquecimento de 97 a 1100° C, o que depende da sua composição química, do seu grau de alteração e dos catiões que podem ser trocados. A contracção irreversível da rede cristalina começa a cerca de 425° C ficando completa a 650° C. A desinte-

gração da rede faz-se desde 750 a 850° C, e acima desta temperatura o arranjo cristalino é destruído, formando-se também a espinela e a cristobalite.

O curso da desidratação e das alterações da rede cristalina da nontronite (fig. 2) é semelhante ao da beidelite mas dá-se cerca de 25° C mais abaixo. A perda total de água é de 11 % do seu peso entre 97 e 1100° C. Após a calcinação que destroi a rede cristalina, isto é, após 980° C, forma-se $O_3Fe_2\gamma$ e espinela de ferro.

A desidratação da saponite e a da hectorite (fig. 2) fazem-se mais lentamente do que nos outros minerais do mesmo grupo. A água adsorvida é perdida entre 120 e 370° C. A contracção da hectorite é realizada a 650° C e a destruição da rede é completada a 870° C.

A curva de desidratação da hectorite (fig. 2) mostra uma subida nítida a 700° C, isto é, 100 a 300° C acima da dos outros minerais deste grupo. Esta diferença é certamente devida ao flúor que está ligado à rede com muito mais energia do que o hidróxilo OH^-. (29)

Durante a calcinação a temperaturas superiores a 900° C produzem-se diferentes compostos cristalinos não identificados, bem como silicato de magnésio e cristobalite.

A hectorite e a saponite perdem de 2,2 a 8,1 % da sua água quando são aquecidas de 97 até 1100° C.

7.3. Acção da temperatura sobre os minerais do grupo da ilite. — A fórmula estrutural dos minerais do grupo das micas, que contém o grupo da ilite, é: (26)

$$(OH)_4\ K_2\ (Si_6Al_2)\ Al_4O_{20}$$

e a sua composição teórica é:

OK_2	—	11,8 %
SiO_2	—	45,2 %
O_2Al_2	—	38,5 %
OH_2	—	4,5 %.

Nos minerais do grupo da ilite há uma menor substituição dos átomos de Al^{3+} por Si^{4+}; nas micas bem cristalizadas há $^1/_4$ de Si^{4+} substituídos por Al^{3+} enquanto nas ilites apenas $^1/_6$ é substituído. Por consequência, nas ilites a proporção entre a sílica e a alumina é mais elevada do que nas micas bem cristalizadas. Os iões de potássio podem também ser substituídos por outros como o Ca^{++}, Mg^{++}, H^+.

Os minerais do grupo da ilite são contudo mal definidos, constituindo um grupo de composição e de estrutura cristalográfica entre a beidelite e a muscovite. Os principais minerais que se têm identificado dentro desta série são dois, com as fórmulas seguintes:

ilite (ou bravaisite) (17) $(OH)_4\ (K_{1,04}, Ca_{0,02}, Na_{0,14})\ (Si_{6,90}\ Al_{1,10})\ (Fe^{3+}_{0,46}\ Fe^{2+}_{0,18}\ Mg_{0,56})\ O_{20}$

glauconite (27) $(OH)_4\ (K,Ca_{0,5}, Na)_{1,68}\ (Si_{7,30}\ Al_{0,70})\ (Al_{0,94}\ Fe^{3+}_{1,94}\ Fe^{2+}_{0,38}\ Mg_{0,80})\ O_{20}$.

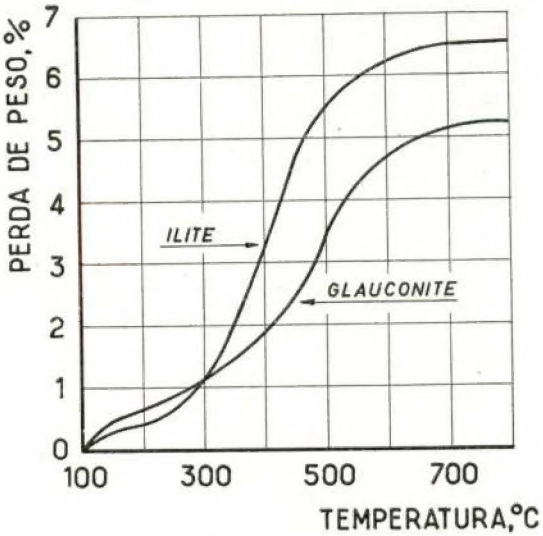


Fig. 3 — Curvas de desidratação dalguns minerais do grupo da ilite. (28)

A água livre destes minerais é considerável e é perdida entre 30 e 97° C. A água adsorvida é perdida entre 97 e 300° C. Os iões H^+ e OH^- saem acima de 300° C, e a desidratação completa termina em 700° C (fig. 3). A rede cristalina persiste ainda entre 600 e 700° C, mas acima desta temperatura a destruição da rede cristalina da ilite é gradual e fica completa por volta de 800 a 850° C. A 850° C aparece a espinela, cuja formação é completa a 1100 ou 1200° C. Forma-se da parte interior da rede da ilite que tem alumínio, magnésio e ferro, enquanto a parte exterior, que contém os metais alcalinos e o silício, dá origem à formação de vidro amorfo, que deve começar a formar-se por volta de 950° C. A mullite começa a aparecer por volta de 1100° C e persiste até 1400° C.

Os detalhes da desidratação e da alteração na rede variam no entanto com a composição, grau de alteração e catiões que podem ser trocados.

A contracção da rede é pequena.

7.4. Acção da temperatura sobre os óxidos e hidróxidos de alumínio (bauxites e laterites). — Laterite é um nome genérico usado para caracterizar as rochas que contêm essencialmente óxidos hidratados de alumínio, ferro e titânio e muitas vezes quantidades consideráveis de minerais argilosos como a caulinite e halloysite. A bauxite é uma laterite particularmente rica em alumina.

Estas rochas resultam da alteração das rochas básicas, como os gabros, as diabases e particularmente os basaltos. Na acção de alteração, designada por lateritização, a sílica é quase completamente extraída por lixiviação juntamente com os metais alcalinos e alcalino-terrosos, ficando apenas os hidróxidos de alumínio e de ferro. Esta acção requere altos valores do pH (neutro ou alcalino), abundância de água e altas temperaturas. São portanto produtos da meteorização tropical. (17)

Os minerais que compõem as laterites e bauxites são menos conhecidos do que os argilosos: hidrargilite ou gibbsite, diáspora, boehmite, goethite e lepidocrocite (27):

gibbsite	$O_3Al_2 . 3OH_2$ ou (OH)O Al
diáspora e boehmite	$O_3Al_2 . OH_2$ ou (OH)O Al
goethite e lepidocrocite	$O_3Fe_2 . OH_2$ ou (OH)O Fe.

O monohidróxido de alumínio é dimórfico: boehmite e diáspora; o primeiro é o monohidróxido γ e o segundo é a forma α, fáceis de distinguir aos raios X.

Há também dois hidróxidos de ferro, a goethite ou $O_3Fe_2\alpha . OH_2$, com uma estrutura cristalina semelhante à diáspora e a lepidocrocite $O_3Fe_2\gamma . OH_2$ cuja estrutura cristalina corresponde à bohemite.

O termo limonite geralmente empregado para os hidróxidos de ferro, refere-se especialmente às formas cristalinas pouco desenvolvidas, nas quais é difícil separar estas duas.

A análise química das laterites típicas mostra a seguinte composição: (17)

$Si\ O_2$	—	0,7 %
$O_3\ Al_2$	—	50,5 %
$O_3\ Fe_2$	—	23,4 %
$O\ H_2$	—	25,0 %
$O_2\ Ti$	—	0,4 %.

A curva de desidratação da gibbsite está indicada na fig. 4. A temperatura a que começa a

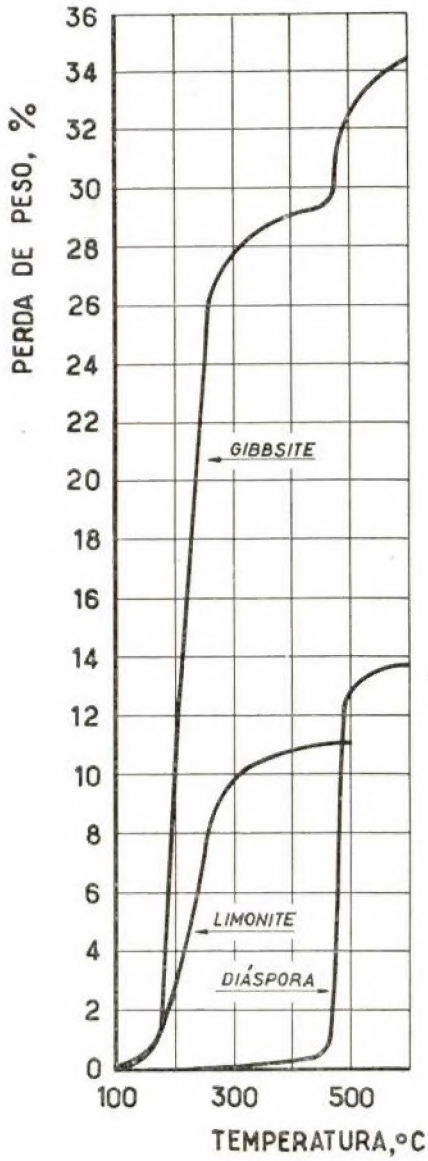
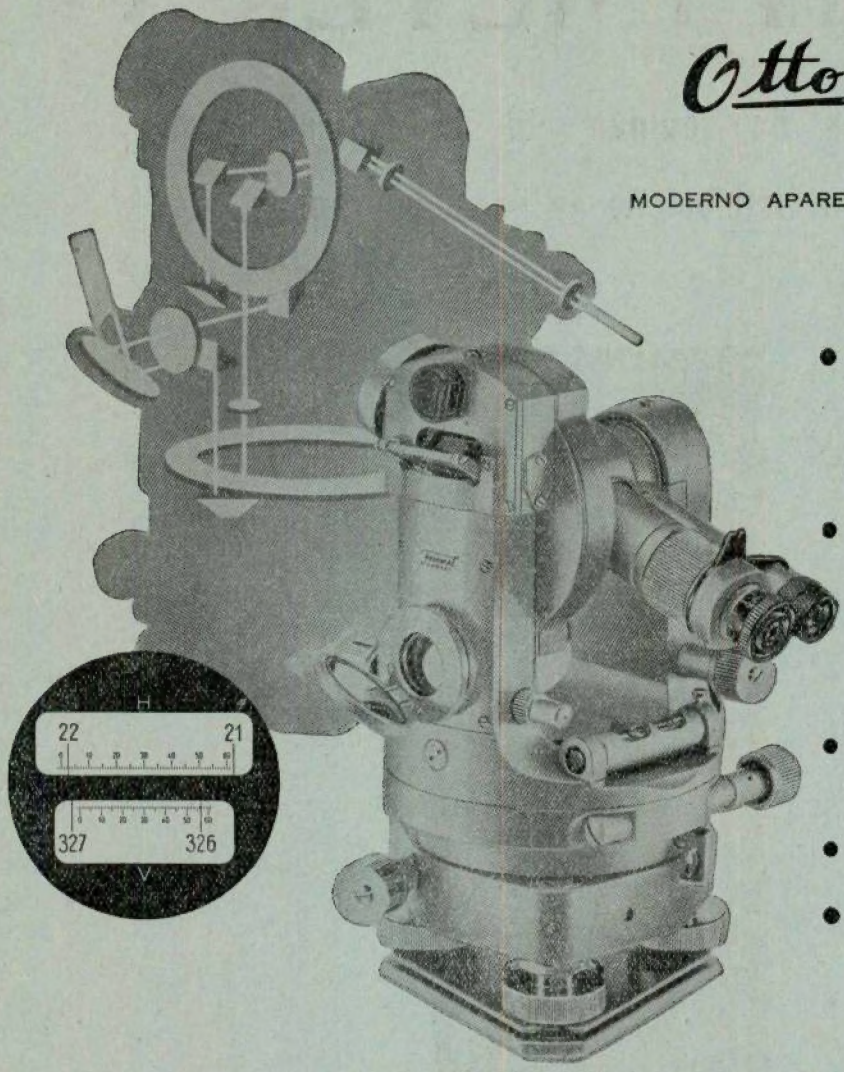


Fig. 4 — Curvas de desidratação dalguns minerais do grupo das bauxites e laterites. (28)

decomposição é de cerca de 150° C, e fica completa a cerca de 250° C.

7.5. Acção da temperatura sobre as rochas ricas em sílica. (26) — A acção prolongada e intensa dos agentes atmosféricos pode transformar uma rocha ígnea num depósito de sílica. O primeiro passo

TEODOLITO TAQUEOMÉTRICO FTI



Otto-Fennel

MODERNO APARELHO DISPONDO DE:

- Observação simultânea dos dois limbos pelo microscópio colocado ao lado da ocular da objectiva
- Leitura por sistema directo de 1c e décimos por estimativa
- Leitura do nível vertical por coincidência
- Prumo óptico
- Grande luminosidade

Características ópticas e mecânicas

Telescópio analáctico com lente de focagem interna, retículo medidor de distância, telescópio reversível com o extremo da objectiva.

Constante de adição	zero
Constante de multiplicação	100
Comprimento do telescópio	190 mm
Abertura da objectiva	36 mm
Ampliação	28 x
Distância mínima de mira	1 m
Nível redondo	6' a 8'
Nível de reversão	30"
Nível de horizontalidade paralelo ao eixo de inclinação	40"

Nível junto ao círculo vertical legível por ajustamento da coincidência 40". Passo circunferencial sobre círculos de vidro 360° ou 400 g, de 1° ou de 1 g.

Diâmetro do círculo horizontal 90 mm, do círculo vertical 70 mm

Leitura directa horizontal	1'	1c
Leitura por avaliação	1'	1c
Leitura directa vertical	0,1' = 6"	0,2c = 20cc
Leitura por avaliação	0,2' = 12"	0,25c = 25cc

Pesos: Instrumento 4,7 kg, Tripé com pés extensíveis 6,0 kg, Caixa metálica 4,0 kg

REPRESENTANTES

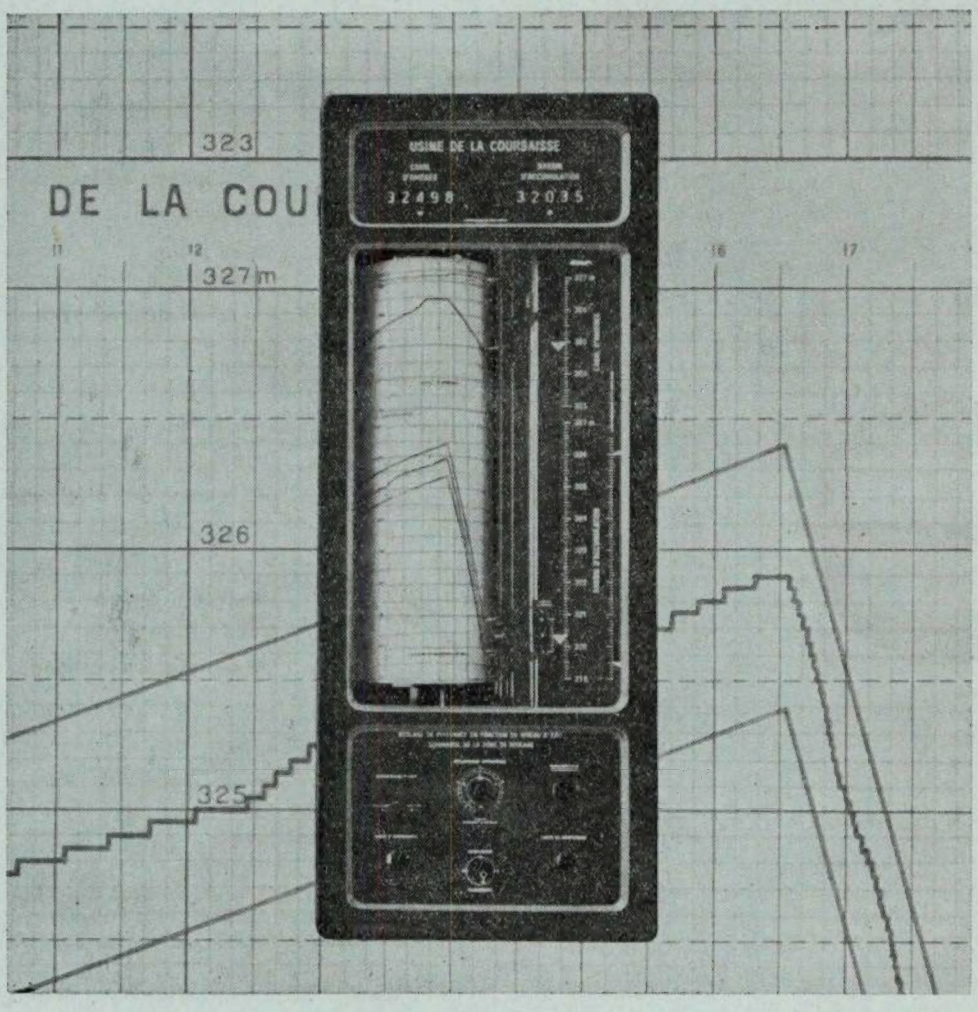
PAPELARIA FERNANDES—S. A. R. L.

L. DO RATO, 13—TELEF. 68 21 31/37—R. DO OURO, 145—TELEF. 28361/36 85 41

LISBOA

FR. RITTMEYER S. A.

Fabricantes de equipamento de controle para serviços de distribuição de água, barragens, etc.



Teleregistador de nível combinado com teleregulação automática de potência da Central Hidroeléctrica de la Courbaisse (Alpes marítimos)

REPRESENTANTES:

FACTO, LDA.

R. DA MADALENA, 46-2.º — LISBOA

para a alteração é, como vimos, o arrastamento do magnésio, sob condições de uma intensa circulação de água; se a acção de retirar o magnésio é prolongada, num clima húmido e frio com grande abundância de ácidos orgânicos, os minerais argilosos são alterados neste meio altamente ácido, o alumínio e o ferro são retirados, ficando apenas um depósito de sílica concentrada.

Como vimos, se a acção prolongada dos agentes atmosféricos tem lugar num clima húmido e quente, e as águas têm um pH neutro ou alcalino, então a sílica é arrastada e obtém-se um depósito de alumina (acção laterítica).

A sílica pode precipitar sob a forma de opala e calcedónia. A opala é o hidrogel original que em seguida cristaliza sob a forma de calcedónia ou quartzo. (30)

A calcedónia é o componente principal do silex e do flint.

A sílica pode ainda precipitar nas fontes termais tomando o nome de geyserite, como ocorre por exemplo na ilha Terceira (geyserite de Biscoutos). (11)

A acumulação de carapaças de diatomácias e de radiolários produz também depósitos importantes de sílica, conhecidos por diatomites, de grande importância técnica.

A rocha típica deste grupo é a diatomite, que se apresenta constituída quase exclusivamente por sílica, com percentagens variáveis de alumina, ferro, óxidos alcalinos e alcalino-terrosos.

Por calcinação a água perde-se progressivamente a velocidade que depende da quantidade e do modo como está combinada (fig. 5). A desidratação é completa a 1100° C. Sobre a transformação que provàvelmente sofrerá a estrutura atómica nada se sabe, mas é possível que haja alterações. (8)

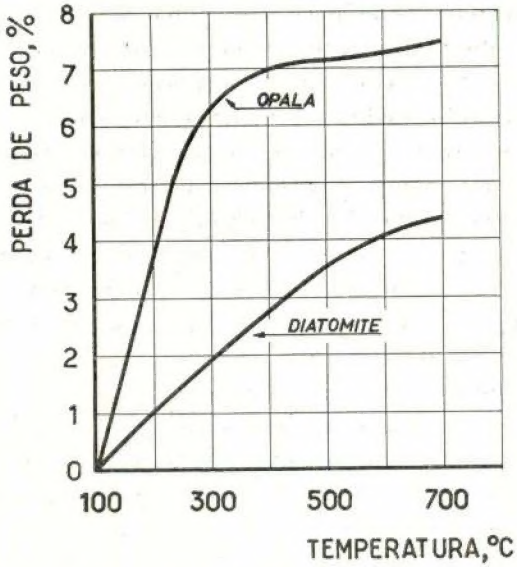


Fig. 5 — Curvas de desidratação dalguns minerais do grupo das rochas siliciosas. (28)

No Capítulo 6 veremos as aplicações experimentais do que acabámos de expor, em particular a variação da reactividade com a temperatura de cozedura dalguns dos diferentes tipos de rochas acabados de estudar.

CAPÍTULO 3

REACÇÃO DAS POZOLANAS COM O HIDRÓXIDO DE CÁLCIO E COM O CIMENTO

8. Natureza das reacções da pozolana. — A principal característica da pozolana é a combinação da sua sílica e da sua alumina com o hidróxido de cálcio, para formar compostos com propriedades aglomerantes e resistentes.

Apesar de já H. Le Châtelier ter atribuído o mecanismo do endurecimento das misturas de cal e pozolana à formação de silicatos e aluminatos de cálcio, ainda no princípio do século XX se admitia que tal mecanismo era provocado por uma acção zeolítica.

Ora a experiência tem mostrado claramente que a troca de bases no fenómeno do endurecimento das misturas de cal e pozolana tem uma, importância perfeitamente secundária. Com efeito no mecanismo da troca de iões, a rede cristalina dos componentes zeolíticos fica invariável; apenas um ião, duma base, é trocado por outro, do zeolito, que fica numa posição semelhante na rede cristalina. Não é portanto provável que uma acção, que consiste na troca de um ião por outro numa rede cristalina que fica inalterada, conduza a compostos com propriedades ligantes tão diferentes das dos componentes iniciais, e na verdade, os zeolitos não têm propriedades ligantes. Além disso a energia de ligação dos iões trocados é muito reduzida, e ela não pode ser responsável pela alta resistência, quer química quer mecânica, que mostram os produtos da reacção da cal com a pozolana.

A observação directa dos fenómenos que se passam ao colocar a pozolana em contacto com a água de cal também não prova que haja troca de iões. Com efeito, uma das propriedades fundamentais da reacção da pozolana com a cal é

o aumento bem evidente da solubilidade no ácido clorídrico dos silicatos e dos aluminatos da pozolana, após o seu contacto com a cal.

Todos estes factos levam à conclusão que deve haver uma verdadeira reacção química entre a cal e a pozolana, que conduz à formação de compostos químicos bem individualizados e diferentes dos reagentes iniciais, tais como silicatos, aluminatos ou silicoaluminatos de cálcio, o que é aliás bem confirmado pela observação.

9. A determinação dos produtos da reacção da pozolana e a sua identificação experimental. — Os nossos conhecimentos sobre as reacções químicas entre a cal e os componentes da pozolana são ainda muito reduzidos.

Dum modo geral, o caminho que se segue no estudo destas reacções é o da obtenção dos silicatos e aluminatos de cálcio em condições experimentais bem determinadas seguida da sua procura nas pastas de cal, ou de cimento, e pozolana.

Com efeito, começa-se por proceder à determinação dos componentes estáveis e metaestáveis que se podem formar no sistema de componentes, [31] $SiO_2 - O_3\ Al_2 - O_3\ Fe_2 - (OH)_2\ Ca - OK_2 - ONa_2 - OH_2$. Ora, como o estudo de um tal sistema seria quase impraticável pelo número enorme de parâmetros a considerar simultâneamente, pràticamente o estudo é simplificado considerando sistemas mais pequenos, ternários ou, quando muito, quaternários, como $(OH)_2\ Ca - Si\ O_2 - OH_2$, $(OH)_2\ Ca - O_3\ Al_2 - OH_2$, $(OH)_2\ Ca - O_3\ Fe_2 - OH_2$ e $(OH)_2\ Ca - ONa_2$ ou $OK_2 - OH_2$ e determinando os compostos que se formam nestes sistemas.

Conhecidos os silicatos e aluminatos que se podem formar nestes sistemas, determinam-se-lhes as características cristalográficas e ópticas, as características das suas redes cristalinas, as suas características de desidratação tais como são dadas pela análise térmica diferencial, etc., e procura-se depois nas pastas de cal e pozolana e nos cimentos pozolânicos a existência de compostos com estas características.

A identificação directa destes compostos por meio da observação microscópica por transparência consegue-se fazer pela determinação das suas características cristalinas, tais como o índice de refracção, o sistema cristalográfico, etc. Nesta técnica, que tem sido muito aperfeiçoada por Tavasci [32], é necessário usar secções muito mais delgadas do que aquelas com que se trabalha em petrografia, que têm 20 a 30 μ, de espessura pois a grandeza dos cristais é muito inferior a tais dimensões. A espessura deverá ser da ordem de 5 μ, para o que é necessário usar diferentes artifícios.

Nos estudos realizados com a aplicação dos raios X e do microscópio electrónico é necessária a presença de um excesso de água, e, depois, de condições de pressão de vapor que, normalmente não ocorrem na hidratação das pastas de cal e pozolana. Nos estudos realizados por via química, dentro dos sistemas referidos, também é necessário utilizar grandes excessos de água.

Mas estas diferenças nas condições da hidratação, que aliás se põem também no estudo dos cimentos, não se têm revelado muito significativas, como ainda recentemente o vieram demonstrar as observações de Bernal e seus colaboradores [33] [34] com os raios X, pois os aperfeiçoamentos por estes introduzidos na técnica da sua utilização permitem fazer observações em pastas destes ligantes. De facto, actualmente, na Grã-Bretanha, o professor Bernal está desenvolvendo uma técnica de aplicação dos raios X à observação dos produtos da hidratação do cimento portland, extremamente precisa e frutuosa, e à qual está certamente reservado um futuro brilhante na aplicação à química das reacções da pozolana com a cal e com o cimento. [33] [34] O trabalho já realizado incidiu sobre a estrutura da alite e dos seus produtos de hidratação, a que será feita referência mais adiante, tendo sido descoberta a estrutura lamelar e fibrosa dos silicatos de cálcio, estrutura fibrosa que aliás já tinha sido predita por Le Châtelier, e que explica as propriedades ligantes de tais compostos.

Actualmente está em curso no Instituto de Química Aplicada e Industrial de Roma [31], uma investigação sobre os produtos da reacção da cal com o caulino, realizada por meio da análise térmica diferencial, que Kalousek e os seus colaboradores [35] [36] aplicaram ao estudo dos produtos da hidratação do cimento.

Os resultados obtidos até agora mostram contudo que estes métodos de observação não são ainda suficientes para tornarem possível a identificação de todos os compostos formados pela reacção da cal com a pozolana. A sua heterogeneidade, as pequenas dimensões dos cristais, a presença de diversos minerais nos materiais de

partida representam evidentemente condições muito desfavoráveis para o uso do microscópio e dos raios X, e dum modo geral, de todos os outros métodos experimentais de observação.

Por outro lado, não se deve esquecer que a reacção entre a pozolana e a cal é essencialmente de superfície, isto é, é uma reacção que se dá entre a cal em solução e a superfície de um sólido, de baixa solubilidade, da qual resulta a formação dum produto sólido, e é então pouco provável que se chegue mesmo a atingir qualquer estado de equilíbrio, a não ser ao fim de tempos extremamente longos, e, mesmo assim, é de esperar que as camadas exteriores formadas inicialmente sejam bastante mais básicas do que as interiores, isto é, que não haja uniformidade na composição química dos produtos de hidratação.

Tudo isto representa enormes dificuldades para a determinação por meio da observação experimental directa, dos produtos da reacção da cal com a pozolana.

Nos parágrafos que se seguem será apresentado um resumo sucinto do que se conhece actualmente sobre os compostos estáveis, metaestáveis e instáveis que se podem formar nos sistemas $SiO_2 - O_3Al_2 - O_3Fe_2 - (OH).Ca - OK_2 - ONa_2 - OH_2$ referindo-se simultâneamente a sua existência nas pastas de cimento e de cal e pozolana endurecidas.

10. Estudo do sistema $OCa - SiO_2 - OH_2$. — Este sistema tem um interesse considerável tanto na química pura como na aplicada e, principalmente, na geoquímica. Os silicatos de cálcio são os principais componentes dos ligantes hidráulicos e são estes componentes os responsáveis principais pelos fenómenos de endurecimento dos ligantes hidráulicos. (37) (38) (39) O conhecimento deste sistema é portanto essencial para a compreensão destes fenómenos.

Mas o estudo e a identificação dos compostos deste sistema apesar de ser de todos o mais conhecido, não está ainda numa situação completamente satisfatória, pois as substâncias que neste sistema se formam às temperaturas ordinárias possuem uma natureza indefinida. Apesar das numerosas investigações já feitas até hoje, há ainda dúvidas consideráveis sobre estes compostos.

Os produtos de partida usados para a realização dos estudos dos equilíbrios dos compostos neste sistema à temperatura ordinária são: a sílica, tanto sob a forma de sol como de gel, o silicato de sódio, o silicato de cálcio anidro, o silicato tetraetílico, ou misturas de relações moleculares variáveis de OCa e SiO_2.

Por ordem crescente de basicidade, o silicato monocálcico hidratado é o primeiro composto que se forma neste sistema, e apenas é estável quando em contacto com soluções de concentração de $(OH)_2$ Ca de 65 a 130 mg 1^{-1}, que têm um pH de 10,5 a 11.

Quando a concentração é inferior a 65 mg 1^{-1} este composto decompõe-se em SiO_2 e OCa.

À medida que a concentração aumenta acima de 130 mg 1^{-1} o silicato monocálcico vai adsorvendo OCa, com o qual forma soluções sólidas, o que explica a inalterabilidade da rede cristalina. Quando a concentração de $(OH)_2Ca$ atinge cerca de 1450 mg 1^{-1} então forma-se o bisilicato tricálcico.

A série de silicatos de cálcio hidratados cujo teor em OCa varia desde o do SiO_2. O Ca *aq.* até ao do $2SiO_2 . 3OCa$ *aq.* e que se forma em soluções de 130 a 1450 mg de $(OH)_2$ Ca por litro foi chamada por Taylor o silicato de cálcio hidratado I.

Quando a solução de contacto está saturada de hidróxido de cálcio, o que se verifica com 1585 mg 1^{-1}, então o composto que parece formar-se é o silicato bicálcico hidratado, $Si\ O_2 . 2OCa . n\ OH_2$.

O silicato bicálcico hidratado, para se não decompor, tem então de estar em contacto com uma solução saturada de hidróxido de cálcio. Este tipo de silicato de cálcio hidratado, estável apenas em soluções saturadas de hidróxido de cálcio foi designado por Taylor silicato de cálcio hidratado II, e não é possível obtê-lo por quaisquer métodos de precipitação às temperaturas ordinárias ou mesmo por combinação da cal com a sílica; apenas se obtém pela acção da água sobre o silicato tricálcico. Este facto é fundamental para a química das pozolanas e da cal pois torna *impossível a sua existência nas pastas de cal e pozolana.* Lea (2) refere os trabalhos dos russos Toropov, Borisenko e Shirokovo que conseguiram obter este silicato de cálcio hidratado II a partir da acção da sílica amorfa sobre o glicerolato de cálcio, mas apenas a 180° C.

A existência desta série de silicatos hidratados no cimento portland hidratado foi confir-

mada pelos notáveis trabalhos com os raios X do professor Bernal e dos seus colaboradores. [33]

Com efeito, ao observar os produtos formados no sistema $OCa - SiO_2 - OH_2$, encontraram um composto com a estrutura do silicato monocálcico hidratado $SiO_2 . O Ca . nOH_2$ onde n pode valer 0,5, 1,2 ou 2,5 conforme o seu grau de hidratação. À medida que a concentração do soluto de contacto subia, foram observados os silicatos de cálcio hidratados do tipo I, com uma composição variável entre o $SiO_2 . OCa . nOH_2$ e o $2SiO_2 . 3OCa . nOH_2$, sem que a rede cristalina variasse e com evidência da existência do $(OH)_2 Ca$ em solução sólida.

Estes silicatos hidratados do primeiro tipo possuem uma célula unitária ortorrômbica, cujos eixos a e b valem respectivamente 3,65 e 5,62 Å; o espaçamento na direcção c é irregular, e a estrutura destes silicatos é constituída por camadas no plano a b, cuja distância é variável conforme o número de moléculas de água que está entre os planos.

A rede cristalina do sólido formado em contacto com uma solução saturada de hidróxido de cálcio, $SiO_2 . 2OCa$ *aq.* é diferente da rede do silicato do tipo I, e não mostra a existência do $(OH)_2 Ca$. Isto indica portanto a formação do silicato de cálcio hidratado II.

Bernal e os seus colaboradores verificaram depois, também pelos raios X, a existência dos silicatos I e II em pastas de silicato tricálcico hidratado. A estrutura destes silicatos nesta pasta é principalmente fibrosa; de 10 cristais observados, 7 mostravam uma estrutura fibrosa; é a este grupo que se deve o desenvolvimento da resistência dos ligantes hidráulicos, e uma tal estrutura fibrosa ou acicular já tinha sido predita por Le Châtelier na sua famosa teoria da presa dos cimentos, e já tinha sido também observada por Gallo nas pastas de cal e pozolana [22] (§ 19).

Os membros deste grupo fibroso mostram uma repetição da sua célula unitária em 7,3 Å, com uma marcada pseudo-repetição a 3,65 Å. A estrutura da fibra é pois do tipo lamelar, sendo a distância entre as lamelas variável com o teor de água. É este teor de moléculas de água ligadas zeolìticamente entre as lamelas dos silicatos hidratados que explica grande parte da contracção do cimento e das misturas de cal e pozolana e sua variação com a temperatura e com a pressão de vapor sobre a substância, isto é, com a humidade relativa ambiente.

A existência dos silicatos do primeiro tipo foi verificada por Taylor [40] com os raios X no produto da hidratação da cal com a sílica em tijolos sílico-calcários, e, como acabámos de ver os dois tipos de silicatos, ou um deles apenas, foi detectado também em pastas hidratadas de silicato tricálcico anidro. [33] [34]

Estes resultados provam que os silicatos de cálcio hidratados dos dois tipos se podem formar tanto em suspensões diluídas como em pastas, sendo pois capazes de actuar como material ligante.

Vejamos agora quais os silicatos que têm sido identificados nas reacções da cal com a pozolana.

Strätling [8] por meio dos raios X identificou como um dos produtos da reacção do caulino com a cal, o bisilicato tricálcico, resultado que foi confirmado por Malquori. F. Lea, na Building Research Station determinou também, mas por via química, a presença do bisilicato tricálcico numa mistura de argila cozida com cal, e ainda uma solução sólida deste composto com o silicato monocálcico.

Tavasci [8], ao observar os produtos da reacção duma pozolana de Segni com a cal encontrou um produto que supõe ter as características da okenite, e que terá por fórmula $2Si O_2 . OCa . 2OH_2$, isto é, um produto mais rico em sílica que aqueles que são dados pelo estudo do equilíbrio referido.

Cirilli [8], ao estudar a reacção das pozolanas artificiais constituídas exclusivamente por sílica, com a cal, observou a formação do bisilicato tricálcico, $2SiO_2 . 3OCa . nOH_2$, isto é, combinação de 168 g de OCa com 120 g de SiO_2, o que conduz ao máximo de reactividade de 1,4 de OCa para 1 de SiO_2.

11. Estudo do sistema $OCa - O_3 Al_2 - OH_2$. — Os estudos neste sistema também são bastante complexos. A maior dificuldade que se encontra ao estabelecer os compostos de equilíbrio neste sistema é provocada pela existência de numerosos aluminatos de cálcio hidratados que apresentam baixa solubilidade e uma estreita semelhança quer cristalina quer de propriedades ópticas. Além disso, a maior parte destes compostos é metaestável e uma vez formados são altamente persistentes. Nas experiências é neces-

sário ainda excluir completamente a presença do anidrido carbónico, para evitar a formação de aluminatos complexos de carbonato de cálcio.

Para concentrações baixas de hidróxido de cálcio, até às da ordem de 210 mg 1^{-1}, existe o aluminato monocálcico hidratado [41] $O_3Al_2 . OCa . nOH_2$.

Foi primeiramente obtido por Assarsson em cristais extremamente pequenos, com um diagrama de difracção aos raios X muito característico. O número n de moléculas de água pode variar de 10 a 2,5 conforme a humidade relativa do meio onde se forma o aluminato monocálcico. Já foi identificado como um produto da hidratação do cimento aluminoso [2], onde foi reconhecido por meio dos raios X.

Aumentando a concentração de hidróxido de cálcio da solução de contacto acima de 210 mg 1^{-1} obtém-se o aluminato bicálcico, $O_3Al_2 . 2OCa . 8OH_2$, estável até concentrações de 435 mg 1^{-1}. Também foi observado nos produtos de hidratação do cimento aluminoso. [2]

Entre 435 mg 1^{-1} e 1430 mgl^{-1}, a fase estável é o aluminato tricálcico hidratado com 6 moléculas de água, $O_3Al_2 . 3OCa . 6OH_2$.

Pode obter-se por fervura ou por aquecimento sob pressão do aluminato tricálcico ou por meio do autoclave, sujeitando uma mistura de cal e alumina a 150°C. Cristaliza no sistema cúbico, sob uma grande variedade de formas, como cubos, dodecaedros, octaedros, trapezoedros, e combinações destas formas, apresentando sempre o mesmo índice de refracção, 1,605.

Acima de 1430 mg 1^{-1} até à saturação da solução por hidróxido de cálcio (1585 mg 1^{-1}), forma-se o aluminato tetracálcico com 13 moléculas de água, $O_3Al_2 . 4OCa . 13OH_2$, que cristaliza no sistema hexagonal, apresentando os índices de refracção de 1,533 e 1,522.

Tem havido uma certa controvérsia sobre a formação e existência destes compostos, pois a sua observação por meio da análise química e da sua solubilidade conduz, de certo modo, à existência duma série contínua de compostos entre o aluminato bicálcico e o tetracálcico, nos quais a relação $\frac{OCa}{O_3Al_2}$ varia uniforme e continuamente de 2 a 4, o que é evidentemente contrário à lei das fases, tal como aliás acontece no sistema $SiO_2 - OCa - OH_2$, na zona de variação do $\frac{SiO_2}{OCa}$ de 1,0 a 1,5. Admite-se então que a formação dos compostos de equilíbrio é muito lenta, e a observação teria sido feita ràpidamente demais para se obter o equilíbrio.

Esta ideia é confirmada pelo que se observa com os raios X, pois a observação dos aluminatos obtidos em contacto com soluções cuja concentração de hidróxido de cálcio é variável, mostra a existência de linhas muito fortes em 10,6 e 8,2 Å, características respectivamente do $O_3Al_2 . 2OCa . 8OH_2$ e do $O_3Al_2 . 4OCa . 13OH_2$; a intensidade relativa destas linhas é proporcional à relação $\frac{OCa}{O_3Al_2}$, o que demonstra a existência destes compostos, que como se disse já, são metaestáveis mas extremamente persistentes, [31] excluindo-se a hipótese da formação de soluções sólidas.

Tavasci [8] determinou já, por meio das constantes cristalográficas, a existência de

$$O_3Al_2 . 3OCa . 12OH_2$$

$$O_3Al_2 . 2OCa . 7OH_2$$

e admitiu ainda a hipótese de ter observado também o aluminato monocálcico hidratado sob uma forma cristalina muito pouco individualizada.

Malquori, [1] por via química encontrou o aluminato tetracálcico com 13 moléculas de água, numa pasta de cal e pozolana com 1 ano de idade.

Malquori, [8] com os raios X também determinou a presença de aluminatos de cálcio hexagonais hidratados entre os produtos da reacção do caulino com a cal, os quais, elevando a temperatura e o teor em hidróxido de cálcio da solução de contacto, se transformam na forma cúbica do $O_3Al_2 . 3OCa . 6OH_2$.

Gallo [22] observou também a formação de cristais hexagonais de aluminato de cálcio hidratado aos quais atribuiu a fórmula $O_3Al_2 . 3OCa . 10OH_2$.

12. Estudos no sistema $OCa - SiO_2 - O_3Al_2 - OH_2$. — Ainda hoje não há estudos sistemáticos neste sistema, e por isso Lea [1] é de opinião que não há ainda suficiente evidência da formação de compostos quaternários. Contudo, diversos observadores têm admitido a hipótese da formação de tais compostos, a partir das

observações por eles efectuadas quer com raios X, quer microscòpicamente, quer ainda por meio da análise química.

Strätling [8] ao estudar por meio dos raios X os produtos da reacção do caulino com a cal, observou, a par do bisilicato tricálcico de que já falámos, um outro composto cuja rede não coincidia com nenhum dos compostos que se formam nos sistemas já estudados no § 10 e no § 11.

A partir da relação entre a cal e o caulino combinados, Strätling é levado a admitir a formação dum sílicoaluminato bicálcico hidratado:

$$SiO_2 . O_3Al_2 . 2\,OCa . nOH_2 .$$

Strätling obteve este composto por síntese fazendo reagir o sol de sílica sobre o aluminato tricálcico em solução aquosa.

Este resultado foi também confirmado por Malquori, que por via roentegenográfica observou o mesmo sílicoaluminato bicálcico, com a mesma fórmula química.

Ao fazer a observação microscópica dos produtos da reacção entre a cal e a pozolana de Segni, Tavasci considera que a massa de fundo que observou, massa cimentícia que contém toda a sílica solubilizada pela cal e parte da alumina solubilizada também pela cal, onde não é possível distinguir quaisquer cristais, deve ser constituída pelo silicato hidratado de cálcio a que já fizemos referência no § 10, por uma mistura de silicatos e aluminatos ou ainda pelo sílicoaluminato que Strätling encontrou na reacção do caulino com a cal.

A existência de compostos quaternários, sílicoaluminatos, entre os produtos de reacção da cal com a pozolana é pois ainda bastante obscura e deve ser aceite com muita prudência.

No Quadro I está indicada a relação dos silicatos e aluminatos que já foram observados na reacção da cal com a pozolana.

13. Influência dos álcalis no equilíbrio do sistema $OCa - SiO_2 - OH_2$. [31] — A acção da concentração dos álcalis no equilíbrio deste sistema é importante, pois, à medida que a concentração aumenta, a relação molecular entre o óxido de cálcio e a sílica do sólido em equilíbrio com a solução, diminui, e mesmo uma certa quantidade de cal é substituída pelo álcali.

Assim, quando na solução saturada de hidróxido de cálcio, em contacto com a qual se forma o silicato bicálcico, existem 200 mg 1^{-1} de óxido de sódio, a composição molecular do sólido, em vez do silicato bicálcico, é:

$$SiO_2 . 1{,}94\ OCa . 0{,}003\ ONa_2 . 3{,}2\ OH_2 .$$

Quando a concentração atinge 20.000 mg 1^{-1}, a composição molecular é

$$SiO_2 . OCa . 0{,}25\ ONa_2 . 2{,}8\ OH_2$$

o que já é uma concentração enorme de álcali, que, certamente, nunca se encontra numa reacção da pozolana com a cal.

Acima desta concentração a quantidade do ONa_2 no silicato mantém-se constante, pelo menos até 152 g de ONa_2 por litro de solução.

Pràticamente, a concentração de álcali será sempre bastante inferior a 200 mg 1^{-1}.

A composição dos gels que se formam no betão que tem inertes reactivos, constituídos por sílica no estado gel que reage com os álcalis do cimento (§ 87), está compreendida nos limites determinados pela composição destes silicatos. [42]

14. Estudo do sistema $OCa - O_3Fe_2 - OH_2$. [31] — Também não são muito abundantes os estudos neste sistema. No entanto, conhecem-se os seguintes compostos:

Ferrito tricálcico, cúbico, $O_3Fe_2 . 3\ OCa . 6\ OH_2$
Ferrito tetracálcico hidratado, hexagonal, $O_3Fe_2 . 4\ OCa . 14\ OH_2$
Sulfoferrito e cloroferrito de cálcio.

O ferrito tetracálcico hidratado parece estável em soluções de hidróxido de cálcio de concentração superior a 1400 mg 1^{-1}; abaixo desta concentração formam-se ferritos menos básicos, os quais são hidrolisáveis em $(OH)_3Fe$ e $(OH).Ca$ em soluções de concentração inferior a 850 mg 1^{-1}.[2]

Tem-se ainda observado a existência de séries de soluções sólidas entre o ferrito tricálcico e o aluminato tricálcico, cúbicos, e entre o aluminato tetracálcico e o ferrito tetracálcico, hexagonais.

O sulfoaluminato de cálcio e o sulfoferrito de cálcio formam uma série limitada de soluções sólidas ($O_3Al_2 . 3\ OCa . 3\ SO_4Ca . 32\ OH_2$ e $O_3Fe_2 . 3\ OCa . 3\ SO_4Ca . 32\ OH_2$).

Estes resultados indicam a existência duma estreita relação entre este sistema e o sistema

QUADRO I

Relação dos produtos de reacção nos sistemas SiO_2 e $O_3Al_2 — OCa — OH_2$ que já foram identificados nas reacções da cal com a pozolana

Concentração de $(OH)_2$ Ca a 20° C, mg 1^{-1}	Composto	Identificação	
		Autor	Observações
0 a 66	OCa e SiO_2	—	—
66 a 1450	Silicatos do tipo I: $SiO_2 . OCa . nOH_2$ até ao $2 SiO_2 . 3 OCa . nOH_2$	Taylor (40) Lea (1)	Por meio dos raios X; observado em pastas de cal e sílica. Em solução sólida com o bisilicato tricálcico em pastas de cal e argila cozida, o que confirma a presença de silicatos do tipo I nos produtos de reacção da cal com a pozolana.
1450 a 1585	$2 SiO_2 . 3 OCa . nOH_2$	Strätling (8) Malquori (8) Lea (1) Cirili (8)	Por meio dos raios X, nos produtos de reacção do caulino com a cal. Confirmou as observações de Strätling. Por meio da análise química determinou a sua presença em pastas de cal e argila cozida. Determinou também a sua existência em soluções sólidas com o silicato monocálcico. Por meios químicos.
1585	$SiO_2 . 2 OCa . nOH_2$		Nunca foi observado entre os produtos da reacção da cal com a pozolana. Só se pode formar a partir da hidratação do silicato tricálcico ou por reacção da sílica com o glicerolato de cálcio a temperaturas da ordem de 180° C. (2)
?	$2 SiO_2 . OCa . 2 OH_2$	Tavasci (9)	Por meios ópticos.
0 a 210	$O_3Al_2 . OCa$	Tavasci (8)	Apenas admite a hipótese da sua existência pois a forma cristalina observada era muito pouco individualizada.
210 a 435	$O_3Al_2 . 2 OCa . 8 OH_2$	Tavasci (8)	Por meios ópticos, mas atribui-lhe 7 moléculas de água.
435 a 1430	$O_3Al_2 . 3 OCa . 6 OH_2$	Tavasci (8)	Por meios ópticos, mas atribui-lhe 12 moléculas de água.
1430 a 1585	$O_3Al_2 . 4 OCa . 12 OH_2$	Gallo (22) Malquori (1)	Por preparação química e por observação microscópica, mas atribui-lhe 10 moléculas de água e três de óxido de cálcio. Por via química, e por meio dos raios X, mas atribui-lhe 13 moléculas de água.
	$SiO_2 . O_3Al_2 . 2 OCa . nOH_2$	Strätling (8) Malquori (8) Tavasci (32)	Por meio dos raios X, nos produtos da reacção do caulino com a cal. Confirma o resultado de Strätling. Admite a hipótese da sua existência.

análogo da alumina; por isso se admite que neste sistema são possíveis, com algumas limitações, os equilíbrios encontrados no sistema $OCa - O_3 Al_2 - OH_2$.

15. Reacção dos aluminatos com o sulfato de cálcio. (1) (31) — As reacções dos aluminatos provenientes da reacção entre a cal e a pozolana, com o sulfato de cálcio são importantes pois permitem compreender o mecanismo da acção das águas selenitosas sobre as argamassas de cal e pozolana.

Foi em 1890 que Candlot preparou, por acção do sulfato de cálcio sobre uma solução de aluminato de cálcio, o sulfoaluminato de cálcio, ao qual atribuiu a fórmula

$$3\ SO_4\ Ca.\ O_3Al_2.\ 3\ OCa.\ 32\ OH_2.$$

Mais tarde, em 1930, Lerch e seus colaboradores prepararam outro sulfoaluminato de fórmula

$$SO_4\ Ca.\ O_3\ Al_2.\ 3\ OCa.\ 12\ OH_2.$$

O primeiro aparece como fase estável no sistema $OCa - O_3 Al_2 - OH_2 - SO_4 Ca$ formando-se durante o ataque das soluções de sulfatos sobre as argamassas e betões, enquanto o segundo aparece como uma fase metaestável, formando uma série de soluções sólidas com os aluminatos de cálcio do sistema, como por exemplo, com o aluminato tetracálcico hidratado.

A solubilidade do sulfoaluminato de cálcio mais rico em sulfato, o sal de Candlot, diminui notàvelmente à medida que a concentração de $(OH)_2Ca$ da solução de contacto aumenta. Assim, a 25° C, a sua solubilidade é de 255 mg 1^{-1} numa solução de 74 mg 1^{-1} de $(OH)_2$ Ca, e de 24 mg 1^{-1} na solução de 1430 mg 1^{-1} de $(OH)_2$ Ca.

A formação deste sulfoaluminato expansivo, que necessita uma maior proporção de sulfatos (três moléculas de SO_4Ca) é pois tanto mais provável quanto maiores forem as concentrações de hidróxido de cálcio e de sulfatos na solução de contacto. Pelo contrário, quando a solução é pobre de hidróxido de cálcio e a concentração de sulfatos não é exagerada, então forma-se o sulfoaluminato de cálcio mais pobre de sulfato, isto é, apenas com uma molécula de SO_4 Ca, o qual não dá lugar a qualquer expansão.

Com efeito, tem-se observado a formação do sulfoaluminato menos rico em sulfato, em argamassas de cal e pozolana mantidas em contacto com sulfatos, e em condições em que se não dá expansão. Mas, se a solução de contacto é mantida *sempre saturada de sulfato* e de *hidróxido de cálcio*, então manifesta-se um ataque dos materiais pozolânicos, que se reconhece pela característica expansão. Isto pode acontecer nas pastas muito jovens, onde a velocidade de formação de sulfoaluminato é maior do que a velocidade com que a pozolana fixa a cal, o que favorece as condições para manter a solução de contacto saturada de cal. (43) No § 79.2 será discutida esta questão da formação dos sulfoaluminatos expansivo e não expansivo com mais detalhe, e à luz das teorias de Le Châtelier e de Lafuma.

16. Reacção dos ferritos com o sulfato de cálcio. — As reacções dos ferritos com o sulfato de cálcio são inteiramente análogas às reacções dos aluminatos.

Assim, também já foram identificados os dois sulfo-ferritos:

$$3\ SO_4\ Ca\ .\ O_3\ Fe_2\ .\ 3\ OCa\ .\ 32\ OH_2$$
$$SO_4\ Ca\ .\ O_3\ Fe_2\ .\ 3\ OCa\ .\ 10\ OH_2.$$

Estes compostos não têm, contudo, qualquer acção nociva sobre as resistências das argamassas de cal e pozolana.

17. Reacções do aluminato de cálcio com outros iões. — Os aluminatos de cálcio são susceptíveis de formar sais complexos com muitos outros iões além dos sulfatos.

Estes sais são todos dos dois tipos que acabámos de examinar: basta substituir nas fórmulas anteriores, o $SO_4^{=}$ por $CO_3^{=}$, $CrO_4^{=}$, Cl^-, Br^-, ClO_3^-, $CH_3\ COO^-$, etc.

18. Reacções da pozolana com o hidróxido de magnésio. — Steopoe (1) mostrou que a pozolana reage com o $(OH)_2$ Mg, do mesmo modo do que com o $(OH)_2$Ca, mas não há endurecimento algum, apesar de haver as mesmas características químicas, isto é, a mesma solubilidade da sílica, da alumina e do ferro no ácido clorídrico depois desta reacção. A falta de propriedades ligantes destes compostos está de acordo com a natureza mole e pulverulenta dos silicatos de magnésio hidratados, naturais, como a serpentina e o talco.

Gallo observou a formação de cristais semelhantes aos de aluminato de cálcio, numa mistura de alumina-gel com $(OH)_2$ Mg.

Steopoe também obteve silicatos hidratados de magnésio pela acção da sílica-gel sobre o $(OH)_2$ Mg. Todavia, os equilíbrios no sistema OMg — SiO_2 — OH_2 são ainda desconhecidos.

Vê-se assim, que, na decomposição das argamassas pela água do mar, quando o magnésio toma o papel do cálcio, substituindo-se-lhe, embora os compostos formados sejam da mesma espécie, tais compostos, silicatos e aluminatos, não possuem valor ligante de nenhuma espécie, e a argamassa alterada passa a um estado pulverulento.

19. A estrutura microscópica das pastas de cal e pozolana. — Parece ter sido Gino Gallo [22] o primeiro que aplicou o microscópio à observação da estrutura dos produtos da reacção da cal com a pozolana, por volta de 1908, seguindo o método que Le Châtelier, Törnebohn e outros, pela mesma época, ou anteriormente, tinham aplicado com tanto êxito à observação do cimento portland.

Gallo fez observações não só sobre secções delgadas de pastas de cal e pozolana mas também sobre misturas aquosas de cal e pozolana, realizadas na própria lamela do microscópio. Observou assim que o bordo das secções das pastas de cal e pozolana era nìtidamente cristalino, constituido por calcite, numa espessura de cerca de 0,1 mm, constante, sensìvelmente, no tempo. É esta camada de carbonato de cálcio que proteje as argamassas duma rápida dissecação ao ar, ou dum arrastamento da cal pela água, no caso das construções hidráulicas.

Nas boas pozolanas os grãos amorfos, que antes da sua mistura com a cal têm os seus contornos bem definidos e nítidos, expandem-se quando em contacto com a cal e cobrem-se de filamentos que se interpenetram e se infiltram lentamente como os fios de raízes, nos grãos adjacentes.

Esta observação está num acordo perfeito com as observações de Bernal da estrutura dos silicatos aos raios X. Como vimos (§ 10), é esta a estrutura dos silicatos fibrosos, a qual explica o endurecimento dos ligantes hidráulicos.

Observou também nas pastas de cal e pozolana a formação de numerosos flóculos, avermelhados, em virtude da presença de ferro, e esbranquiçados no seu contorno; os grãos de pozolana perdem assim o seu aspecto inicial, aparecendo então como uma nebulosa branco-avermelhada. Esta massa floculosa vai tomando o aspecto dum denso recticulado.

Este aspecto não se observa nem com as cinzas vulcânicas do Vesúvio, nem com a terra vegetal, isto é, com os pós inertes, mas observa-se num grau muito limitado nas pozolanas de fraca reactividade.

A parte cristalina das pozolanas conserva sempre os mesmos contornos nítidos e distintos.

Gallo observou também ao microscópio o aparecimento destes flóculos e filamentos, misturando no próprio vidro porta-objecto, munido duma concavidade, a cal, pozolana e água.

Nestas condições, além de observar perfeitamente a lenta difusão dos flóculos de pozolana, constatou também que a cal, hidratando-se, vai tomando um aspecto floculoso, com a forma de cachos, apresentando o aspecto de pequenos grãozinhos unidos entre si por tenuíssimos filamentos. Os flóculos de pozolana e de cal intersectam-se em todos os sentidos, aumentando de volume, de modo que, para as boas pozolanas, a concavidade fica completamente cheia atingindo o máximo por volta dos 20 dias. É o fenómeno da expansão e da floculação, que, veremos mais adiante (§ 23.2.a), serve para averiguar a reactividade de uma pozolana.

Este processo de expansão da parte granulosa da pozolana faz recordar que esta é uma propriedade peculiar da sílica e da alumina. Le Châtelier, tratando uma solução de sílica coloidal com um excesso de água de cal, formou um precipitado de que 1 grama ocupava um volume de 2 litros. [22]

Os flóculos vão aumentando e subdividindo-se de modo que o recticulado que se observou ao princípio vai sendo cada vez mais denso; os filamentos atravessam as partes inactivas da pozolana seguindo vias tortuosas, e destas separações e encontros sucessivos resulta uma estrutura quase celular, que abraça no seu interior os grãos inertes de cal e de pozolana. Isto observa-se durante cerca de um mês.

Examinando as pastas ao fim de uns dois meses começam a observar-se, primeiro indistintamente, pontos cristalinos; depois, agulhas ligeiramente birrefringentes divergindo dum ponto

central, as quais, mais tarde se unem pelos extremos, tomando o conjunto a forma de uma pequena flor com muitas pétalas; finalmente manifesta-se decididamente uma forma cristalina hexagonal, com um ângulo de 120°. Tais cristais também se observam com uma bela forma e perfeitamente completos, no tratamento da pozolana com água de cal no vidro côncavo do porta-objecto; os cristais têm aí o espaço livre para se formarem e se completarem em virtude da maior mobilidade das partículas reagentes.

Gino Gallo identificou estes cristais como aluminato de cálcio; não podendo proceder à sua análise química, em virtude da pequena quantidade de que dispunha e da natureza em que eles se achavam nas pastas de cal e pozolana, conseguiu obter cristais com precisamente as mesmas propriedades pela acção da água de cal sobre o hidróxido de alumínio gelatinoso, obtido pela acção do cloreto de amónio e da amónia sobre o nitrato de alumínio. A análise dos cristais obtidos artificialmente, que Gallo observou serem sòmente estáveis em presença da água de cal, levou-o à conclusão de que se tratava do $O_3Al_2 . 3OCa . 10OH_2$, a que já fizemos referência no § 11.

Recentemente Tavasci [32] aplicou e desenvolveu extraordinàriamente a técnica de observação microscópica das pastas de cal e pozolana, não só por transparência mas também por reflexão, aplicando a técnica da montagem da pasta em resina estirólica, tal como se usa para a observação do cimento. A observação por transparência é realizada em secções muito delgadas, e pràticamente apenas nas zonas da preparação que têm alguns mícrons de espessura.

Assim, Tavasci observou, por exemplo, a existência de anéis escuros com pontuações brilhantes disseminadas neles, à volta dos grãos de pozolana. Admite então que o anel era inicialmente pozolana a qual foi atacada pelo hidróxido de cálcio. Ainda, no interior de certos grãos de pozolana, também se nota esta massa escura com pontuações brilhantes (fig. 6). (*)

Na pozolana observada por Tavasci até mesmo alguns cristais de leucite se apresentam corroídos em certos pontos, pela reacção com a cal (fig. 6 *b*).

a

b

Fig. 6 — Estrutura das pastas de cal e pozolana. [32]

a) — (Ampliação de 500 vezes) — Grão de pozolana com anel escuro à sua volta (ao centro e na parte inferior direita), resultado da reacção da pozolana da superfície do grão com a cal.

b) — (Ampliação de 850 vezes) — Ao centro, um grão de vidro nìtidamente corroído pela cal, e também rodeado pela zona escura com pontos brilhantes.

De facto, como a reacção da pozolana com a cal é essencialmente uma reacção entre a cal em solução e a superfície dum sólido, com a forma-

(*) As microfotografias das figs. 6 e 8 foram-nos cedidas pelo Prof. B. Tavasci, a quem agradecemos a gentileza da permissão para a sua publicação. Pertencem às obras citadas nas referências bibliográficas (32) e (45).

ção de produtos sólidos, é de esperar que o equilíbrio não seja imediatamente atingido, o que sòmente se dará ao fim de muito tempo, contendo portanto a camada exterior dos grãos de pozolana produtos mais básicos do que os interiores. Por outro lado, também, à medida que progride a reacção, a cal livre para tais reacções vai diminuindo e é pois provável que se possa formar uma série de compostos cada vez menos básicos, à roda dos grãos de pozolana.

Encontra-se, além dos pequenos cristais de aluminatos a que já nos referimos no § 11, uma massa de fundo com propriedades ligantes, na qual estão incluídos todos os grãos de dimensões variáveis desde o mícron até algumas fracções de milímetro e onde se consegue fazer a identificação dos cristais já referidos nos §§ 10 e 11.

A parte não resolúvel é constituída por um agregado punctiforme, de natureza granular. No anel escuro à roda do grão de pozolana (fig. 6 *a*) nota-se a estrutura dos produtos da reacção que é formada por encosto de numerosos grãozinhos de aspecto mais ou menos punctiforme, com tendência para o acicular.

20. Reacções da pozolana com o cimento. — Uma das maiores aplicações da pozolana consiste na sua utilização com o cimento portland. Essa utilização pode ser feita quer por mistura com este efectuada na própria ocasião da amassadura, dentro da betoneira — obtendo-se então a argamassa ou betão com pozolana — quer na fabricação do cimento pozolânico, obtido por moedura do clinquer de cimento portland com a pozolana.

Quer num caso, quer noutro, as proporções em que se misturam a pozolana e o cimento portland são variáveis, mas na grande maioria dos casos a proporção mais correntemente usada é de 30 % de pozolana para 70 % de cimento portland.

Se o conhecimento das reacções da pozolana com o hidróxido de cálcio está ainda longe de ser satisfatório, o conhecimento do mecanismo da reacção da pozolana nos cimentos pozolânicos está ainda mais atrasado, sendo ainda necessários muitos anos de estudo, segundo as linhas que mais adiante serão delineadas, para se chegar a um conhecimento satisfatório deste mecanismo.

Como se sabe, os componentes principais do cimento portland, que lhe conferem as suas propriedades hidráulicas são: o silicato tricálcico, o silicato bicálcico, o aluminato tricálcico e aluminoferrito tetracálcico (Cap. 10, § 78).

Quando o cimento se mistura com a água estes compostos reagem com ela. Os silicatos transformam-se noutros menos básicos, libertando hidróxido de cálcio (Cap. 10, § 78). Os outros componentes do cimento hidratam-se sem libertação de hidróxido de cálcio, pelo que não tem interesse a sua consideração para o que se vai seguir.

Nestas condições, a acção da pozolana sobre o cimento portland manifesta-se pela sua reacção com o hidróxido de cálcio libertado pela hidrólise dos silicatos do cimento, e a uma tal acção é aplicável tudo o que já foi dito nos §§ 10 a 17, parecendo portanto que nada mais resta acrescentar.

Contudo, numerosos factos experimentais, que serão sobretudo discutidos no Capítulo 9, levam a pensar que a acção da pozolana no cimento não é tão simples como pode parecer à primeira vista, não se reduzindo exclusivamente a reagir com o hidróxido de cálcio. Pelo contrário, tudo leva a pensar que haja reacções específicas da pozolana com os compostos que figuram no cimento, alterando aquela as condições da sua hidratação e a natureza dos produtos formados.

O estudo da química da hidratação dos cimentos pozolânicos deverá ser orientado no sentido do estudo das condições de hidratação dos componentes puros do cimento em presença da pozolana, isto é, de misturas do silicato tricálcico com a pozolana em diferentes proporções, de misturas do silicato bicálcico com diferentes proporções de pozolana, etc.

Dentro desta via é notável o resultado obtido por F. Ferrari,[44] ao estudar a lei de endurecimento do silicato bicálcico em presença da pozolana. Os resultados obtidos são extremamente curiosos, sendo altamente desejável que se procedessem a experiências semelhantes com os outros componentes do cimento.

Como se sabe, o silicato bicálcico hidrata-se muito lentamente, e as resistências mecânicas por ele alcançadas são muito baixas nas primeiras semanas de hidratação (fig. 7). Contudo, quando se junta, por exemplo, 44 % duma pozolana artificial com 56 % de silicato bicálcico, a mis-

tura atinge ràpidamente altas resistências iniciais apresentando a 28 dias a resistência do silicato bicálcico a três meses.

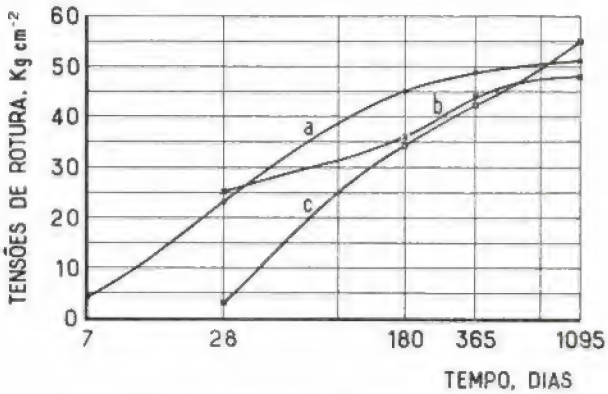


Fig. 7 — Influência da pozolana na resistência do silicato bicálcico. (44)

Ensaios realizados sobre argamassas de 1 : 3 em flexão

a) — Mistura de 54 % de silicato bicálcico β puro com 38 % duma pozolana artificial e 8 % de gesso cozido a 1000° C.

b) — Mistura de 56 % de silicato bicálcico β puro com 44 % duma pozolana artificial.

c) — Silicato bicálcico β puro.

Esta acção da pozolana é ainda especialmente reforçada, segundo Ferrari, pela presença do sulfato de cálcio; a pozolana na sua reacção com o silicato bicálcico fixa a cal da sua hidrólise, provocando um abaixamento do pH da solução de contacto; forma-se então o sulfoaluminato de cálcio com uma molécula de sulfato de cálcio $SO_4\,Ca\,.\,O_3Al_2\,.\,3\,OCa\,.\,12\,OH_2$ que, como já vimos (§ 15) não é expansivo, tem uma basicidade reduzida e apresenta uma grande aptidão para a aderência.

É por este facto que Ferrari preconisa a utilização de cimentos pobres de cálcio, mas ricos em silicato bicálcico e alumino-ferrito tetracálcico como base dos cimentos pozolânicos com óptimas propriedades químicas, físicas e mecânicas. As nossas experiências, descritas no Capítulo 9, provam também a validade destas ideias.

21. A estrutura microscópica das pastas de cimento pozolânico. — As importantes observações microscópicas da estrutura do cimento pozolânico hidratado feitas por Tavasci e Cereseto (45) provam também que a pozolana não serve só para fixar a cal da hidrólise dos componentes do cimento; ela actua sobre os silicatos hidratados de cálcio.

Com efeito, ao observarem a estrutura dum cimento pozolânico hidratado com 17 anos, verificaram a existência de grãos de clinquer profundamente corroídos com manifestações superficiais e profundas de reacção, e ainda a existência de certas reacções em que os grãos de clinquer são reduzidos a fragmentos (fig. 8). A par da exis-

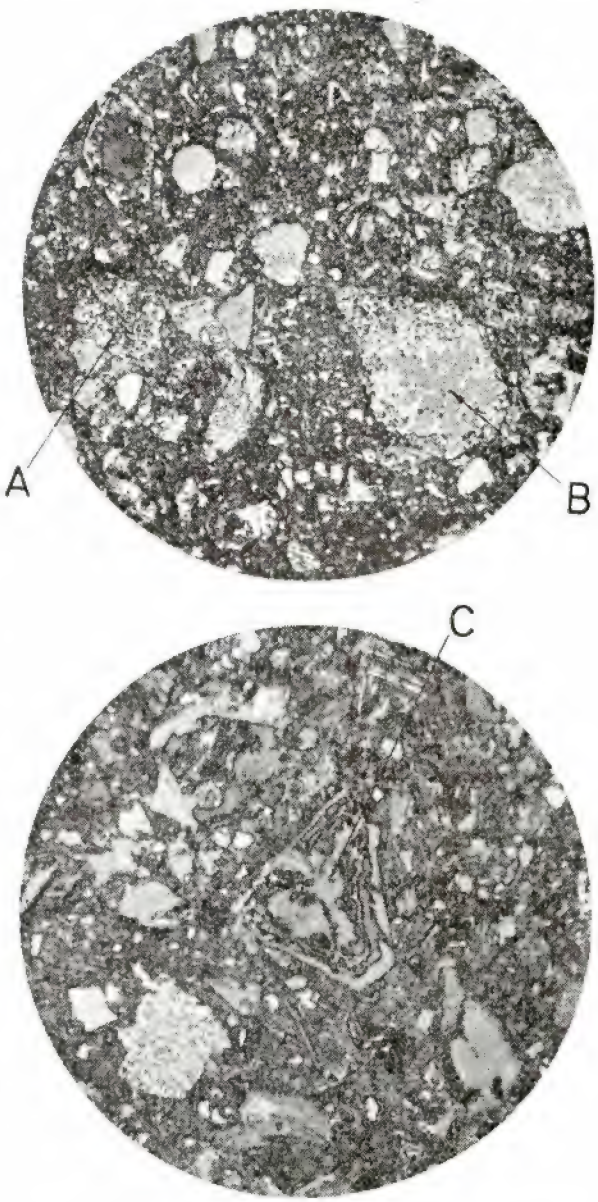


Fig. 8 — Dois aspectos da estrutura microscópica dos cimentos pozolânicos. (45)

A — grão de clinquer completamente fragmentado pela acção da corrosão da pozolana. B — grão de clinquer parcialmente fragmentado pela acção da pozolana. C — grão de alite rodeado por zonas escuras não granulares, formadas por hidrosilicatos básicos de cálcio.

tência duma massa de fundo em tudo semelhante à que foi identificada na pasta de cal e pozolana, aparece, à roda dos grãos de alite, uma zona em que não existe a estrutura granular e que corresponde a constituintes isótropos formados por hidrosilicatos básicos de cálcio. Ao mesmo tempo observa-se uma corrosão por vezes profunda dos grãos de pozolana, notando-se que nem toda a cal livre desapareceu. Como veremos na alínea c) do § 23.2 os resultados obtidos por meio da análise térmica diferencial entre 100° C e 400° C provam também este facto (fig. 9).

Durante a hidratação dos silicatos uma parte do hidróxido de cálcio ficará portanto protegida pelos próprios produtos da reacção da cal com a pozolana, de natureza gelosa, de modo que a sua reacção final e total é mais ou menos impedida.

Não se deve esquecer que as reacções químicas que se dão durante o endurecimento dos ligantes hidráulicos, nas condições normais de aplicação, resultam de efeitos químicos localizados, pois é difícil que os produtos da reacção se espalhem uniformemente por causa da natureza coloidal e gelosa da maior parte dos compostos hidratados.

CAPÍTULO 4

DETERMINAÇÃO DA REACTIVIDADE POZOLÂNICA

22. Importância dos ensaios destinados à medição da reactividade pozolânica.— Um dos principais temas que se tem estudado nas propriedades das pozolanas é a *determinação do seu valor por um método expedito e rápido* que não envolva a medição directa das propriedades que se pretende que a pozolana tenha, medição que, em geral, requer longos ensaios. Assim, quando se quer avaliar a resistência mecânica ou química duma dada pozolana, quer quando misturada com a cal, quer quando misturada com o cimento, e não seja possível, ou económico, esperar alguns meses ou anos para determinar esta acção, recorre-se a tais métodos expeditos, em geral químicos, para esta avaliação.

O uso destes métodos expeditos pressupõe que, prèviamente, tenha sido estabelecida uma correlação entre estes e as propriedades que se pretendem medir. Mas a pobreza de tal correlação é sempre muito grande se se pretendem comparar pozolanas de diferentes origens e as dificuldades são insuperáveis se se pretender determinar, em geral, por exemplo, a influência duma pozolana qualquer no calor de hidratação dum cimento ou na permeabilidade dum betão e, para isto, apenas é possível a experiência directa dentro do caso particular em que se pretende fazer a aplicação da pozolana.

Até hoje não foi ainda possível arranjar métodos expeditos que, com uma razoável segurança, predigam as propriedades técnicas duma pozolana, apesar de, desde os tempos de Vicat, ser quase exclusivamente neste sentido que se tem exercido a atenção dos principais investigadores das pozolanas.

É interessante notar que o próprio Vicat se apercebeu perfeitamente de que os resultados dos ensaios por via química não teriam necessàriamente de se correlacionar com a resistência mecânica. Assim, diz Louis Vicat numa das suas obras (5): «chamamos energia da pozolana à predisposição maior ou menor que ela possue para entrar ràpidamente em combinação com a cal por via húmida. A experiência provou e provará que a futura coesão de tais combinações não é necessàriamente proporcional à actividade inicial, o que se compreende: combinação química e coesão mecânica são duas coisas distintas que nada obriga a seguirem paralelamente; há combinações químicas que ficam sempre no estado pastoso, outras no estado líquido, etc., etc.»

A complexidade da composição das pozolanas, das suas reacções químicas e das acções que têm sobre as argamassas e betões modificando-lhes as propriedades por vezes em sentidos imprevisíveis, como veremos, tornam até mesmo difícil ter uma opinião definida sobre o valor de uma pozolana, que pode ser boa em determinada proporção com um determinado cimento, e ter um valor totalmente diferente com outra proporção, ou com a mesma proporção mas com outro cimento.

No entanto, deve reconhecer-se que os métodos químicos de determinação da reactividade das pozolanas oferecem, algumas vezes, as suas vantagens. Assim, no caso do controle das propriedades duma dada pozolana, duma certa origem, uma vez estabelecida uma dada correlação entre uma propriedade técnica (por exemplo, contribuição para a resistência mecânica dum dado betão de cimento portland, para o abaixamento do calor de hidratação, etc.) e um dado ensaio de reactividade, uma variação nos re-

sultados deste ensaio permitirá detectar qualquer anomalia na pozolana: ou defeito de cozedura, se se tratar duma pozolana artificial, ou mudança na origem da sua extracção, se se tratar duma pozolana natural, anomalia essa que terá a sua repercussão na propriedade considerada.

Por outro lado, é também inegável que grande parte do esclarecimento da reacção pozolânica se deve à utilização destes métodos, os quais têm permitido, quando criteriosamente aplicados e interpretados, lançar muita luz sobre tão complexo fenónemo.

Por isso vamos passar em revista breve os diferentes métodos indirectos de avaliação da reactividade duma pozolana, que, pela sua importância histórica e pela sua qualidade no esclarecimento da reacção pozolânica, vale a pena referir. Na referência bibliográfica (46) encontram-se os detalhes operatórios da maior parte dos métodos que vamos referir.

23. Métodos indirectos de natureza química.

23.1. Composição química. — Do que foi dito nos §§ 2 e 3 sobre a classificação e composição das pozolanas resulta fàcilmente que a composição química, tal como é fornecida por uma análise vulgar em óxidos elementares, nada diz sobre o valor das pozolanas.

Como vimos, é a natureza da estrutura física dos componentes da pozolana que lhe confere o seu valor: existência de ligações não saturadas nos cristais, e outros defeitos na sua organização, provocados quer pela temperatura quer pela acção dos agentes de meteorização, e ausência de cristalização.

A análise química pode, contudo, fornecer elementos preciosos sobre a classificação do magma que deu origem à lava, sob o ponto de vista geológico. Com efeito, é, por vezes, possível uma tal classificação a partir do cálculo de certos parâmetros magmáticos, como o que será referido no § 31.

Quando se pretende classificar a natureza duma pozolana natural por meio do cálculo dos parâmetros magmáticos é necessário proceder à determinação da percentagem do OFe, OMn, OK_2, ONa_2, O_2Ti, O_5P_2 e OH_2 combinado, além das percentagens que vulgarmente se determinam de SiO_2, O_3Al_2, O_3Fe_2, OMg e OCa. A aplicação de tais métodos às pozolanas naturais deve contudo ser feita com muita cautela, pois, por se tratar de pozolana, a rocha já está bastante alterada. A determinação da quantidade de água combinada também fornece um índice do grau de alteração das rochas, e portanto dará ideia da reactividade pozolânica desta.

No caso das pozolanas artificiais a classificação das argilas apenas pela análise química, embora possível em certas condições, é ainda muito mais difícil.

No entanto, dentro duma dada classe, dum dado tipo de pozolana, a composição química pode ter a sua importância, para definir a regularidade dum dado produto, ou a uniformidade dum dado jazigo. (47)

Os cadernos de encargos que impõem limites químicos às pozolanas têm apenas em vista especificar um dado tipo de pozolana, mantendo-lhe certas características de uniformidade, e são aplicáveis apenas a esse tipo de pozolanas. Por exemplo, as especificações alemãs (48) atribuem o limite inferior de 6 % à água combinada das pozolanas naturais; a origem de tal especificação encontra-se na verificação feita no trass que quanto mais profunda é a sua alteração maior é a reactividade e então, impondo apenas a utilização de trass com altas proporções de água combinada, garante-se a utilização de tufos vulcânicos profundamente alterados pelos agentes atmosféricos.

23.2. Métodos baseados na combinação da cal com a pozolana.

a) *Determinação da redução da concentração da água de cal.* — É o método mais antigo, pois foi proposto por Vicat em 1837. O processo mais lógico para medir a reacção pozolânica consiste em determinar a proporção de OCa de que é reduzida a água de cal, em condições experimentais bem definidas, por uma dada quantidade de pozolana em pó, com uma certa finura.

Num frasco bem rolhado, e, de preferência de vidro neutro, introduz-se uma dada porção de pozolana passada através dum peneiro de 4900 malhas por centímetro quadrado (88 μ de abertura), por exemplo, e uma dada quantidade de água saturada de hidróxido de cálcio.

Este frasco deverá ser agitado diàriamente, e, ao fim de determinados intervalos de tempo, desde 1 dia, por exemplo, até 6 meses ou 1 ano, ou ainda mais, se se desejar, retiram-se amostras de água de cal, cujo teor em $(OH)_2Ca$ se determina, por exemplo, por titulação com um soluto ácido. O volume do soluto retirado de-

verá ser substituído por uma nova quantidade de água saturada de cal. [22]

O Bureau of Reclamation usa esta técnica na aplicação deste método, [47] que parece conduzir a certos resultados que mostram alguma correlação com as resistências, dentro de certos grupos de materiais.

No método proposto por Lea [2] usa-se uma outra técnica para a medição da variação de concentração em OCa da água de cal, que é baseada na variação de condutibilidade eléctrica da solução.

A principal dificuldade na utilização deste método é a que deriva da concentração da solução de hidróxido de cálcio não ser constante, em virtude da sua combinação com a pozolana e a variação da concentração ser dependente da idade e do número de tomas usado para os diferentes ensaios.

Durante este ensaio observa-se que, após a deposição da pozolana no fundo do frasco, esta vai aumentando de volume à medida que o tempo passa, tomando um aspecto de flóculos, o que é principalmente devido à alumina.

Se o ensaio é feito num tubo ou proveta graduada, bem rolhado e fora do contacto com a atmosfera, o aumento de volume da pozolana que se vai lendo na parte graduada fornece também uma indicação da qualidade da pozolana.

As boas pozolanas atingem o máximo do volume, (que pode chegar a ser de 10 vezes o volume inicial) ao fim de cerca de 20 dias, mantendo-se constante, mesmo mudando repetidamente a água de cal de contacto. Mas, ao fim de uns dois ou mais meses, tende a diminuir, o que parece ser devido à formação e cristalização do aluminato de cálcio, que ocupa um volume menor. [22]

As pozolanas mais fracas atingem o máximo também de 10 a 25 dias, mas o aumento de volume pode ser apenas de uma ou duas vezes o volume inicial.

Não há contudo uma relação bem definida entre a qualidade da pozolana e a sua expansão, segundo o próprio Feret [49] afirma no seu longo e exaustivo trabalho sobre as pozolanas, a que faremos referência mais adiante (§ 23.3).

b) *Determinação da redução da cal livre nas pastas de cal e pozolana.* — Outro método é o que consiste na determinação da quantidade de óxido de cálcio, combinado ou livre, nas pastas de cal e pozolana, ao fim de determinados intervalos de tempo. Mas este método está sujeito a graves erros porque os dissolventes usados dissolvem sempre mais ou menos alguma cal combinada com os silicatos e aluminatos.

Uma das técnicas usadas para a determinação da cal livre das pastas de cal e pozolana é o calorimétrico. [50] Este método baseia-se no facto do óxido de cálcio ter um elevado calor de hidratação (273 cal g^{-1}). Os silicatos e aluminatos hidratados, que constituem os produtos da reacção da cal com a pozolana perdem a sua água combinada até aos 350° C; a esta temperatura, a água combinada com o cálcio sob a forma de hidróxido, mantém-se ainda inalterada, desaparecendo sòmente por volta de 550° C. Portanto, para se aplicar esta técnica procede-se do seguinte modo: aquece-se uma amostra da pasta de cal e pozolana a 350° C e determina-se o seu calor de hidratação; em seguida aquece-se outra amostra da mesma pasta a 550° C e determina-se o novo calor de hidratação. A diferença entre estes dois calores dá uma medida da quantidade de OCa livre, existente na pasta, supondo que não há outras transformações entre 350 e 550° C, além da desidratação do $(OH)_2Ca$, que dêm origem a variações nos calores de hidratação.

A principal crítica que se pode fazer a esta técnica é a de que a 550° C já há uma certa combinação da cal com a pozolana, e muitas vezes esta sofre já alterações quando é aquecida a tais temperaturas, pelo que é difícil assegurar uma precisão razoável a este método.

Na utilização das técnicas baseadas na dissolução do óxido ou hidróxido de cálcio livre é necessário usar dissolventes rápidos destas substâncias, pois se a dissolução requerer algum tempo os silicatos e aluminatos vão-se decompondo e cedendo hidróxido de cálcio ao dissolvente, por deixarem de estar em contacto com as suas soluções de equilíbrio. Estas técnicas são discutidas e descritas por Bessey [51] num trabalho apresentado ao Symposium da Química dos Cimentos, de Estocolmo, em 1938.

Os dissolventes usados são uma solução aquosa de sacarose, a mistura etanol-fenol (que dão valores demasiadamente altos por atacarem também alguma cal combinada dos silicatos e aluminatos), a glicerina e a mistura glicerol-etanol

(que dão valores demasiadamente baixos pois, embora dissolvam ràpidamente o óxido de cálcio, não dissolvem completamente o hidróxido, especialmente se se apresenta cristalizado). Também se pode usar como dissolvente uma solução aquosa com uma concentração de metade da saturação de hidróxido de cálcio, e medir o aumento de concentração da solução após a agitação com a pasta; os erros principais que se cometem resultam da reacção entre a pozolana e a cal durante o processo de extracção, da hidrólise dalgum silicato ou aluminato muito básico, que só seja estável em soluções quase saturadas de cal e da absorção de cal pelos compostos menos básicos.

Finalmente, deve ser referido o método de Francke, em que se utiliza outro dissolvente, uma mistura de álcool isobutílico com éter acético, trabalho que Santarelli também aperfeiçoou, controlando a rigorosa insolubilidade dos produtos da reacção entre a cal e a pozolana. (52) Este é o dissolvente mais eficaz para a determinação mais precisa do hidróxido de cálcio livre.

c) *Determinação da redução da cal livre nos cimentos pozolânicos.* — A avaliação da reactividade de uma pozolana para um cimento pode fazer-se também por qualquer dos métodos descritos anteriormente, excepto o referido em penúltimo lugar, que utiliza a solução aquosa de hidróxido de cálcio, pois uma tal solução pode provocar uma hidratação posterior do cimento.

Apesar das dificuldades da determinação do hidróxido de cálcio livre nos cimentos hidratados está ele recebendo hoje uma atenção cuidada da parte de Fratini, (53) Turriziani e Rio (54).

Fratini (53) estudou um método baseado no equilíbrio que se obtém entre a cal e os álcalis na fase líquida em contacto com uma pasta de cimento convenientemente preparada com um excesso de água, de 20 a 30 vezes o peso de cimento e mantida nesta solução.

Parte-se do facto de, na solução que banha ìntimamente uma pasta de cimento hidratado, se dissolverem pràticamente só a cal da hidrólise e os hidróxidos alcalinos derivados da reacção dos diversos compostos alcalinos presentes no cimento com essa mesma cal da hidrólise. Todos os outros componentes do cimento hidratado têm, com efeito, solubilidades desprezíveis em relação às dos hidróxidos de cálcio e alcalinos, os quais, por acção da totalidade do ião OH^- comum determinam o pH da solução e o seu teor em $(OH)_2$ Ca.

Pode-se assim admitir que as reacções entre o cimento e a água em excesso, desde que tal excesso não seja superior a um certo limite, não sejam diferentes daquelas que se dão durante os processos de presa e endurecimento das argamassas de cimento.

Parece pois possível determinar a presença da cal da hidrólise numa pasta de cimento mediante a análise da solução de contacto com essa pasta.

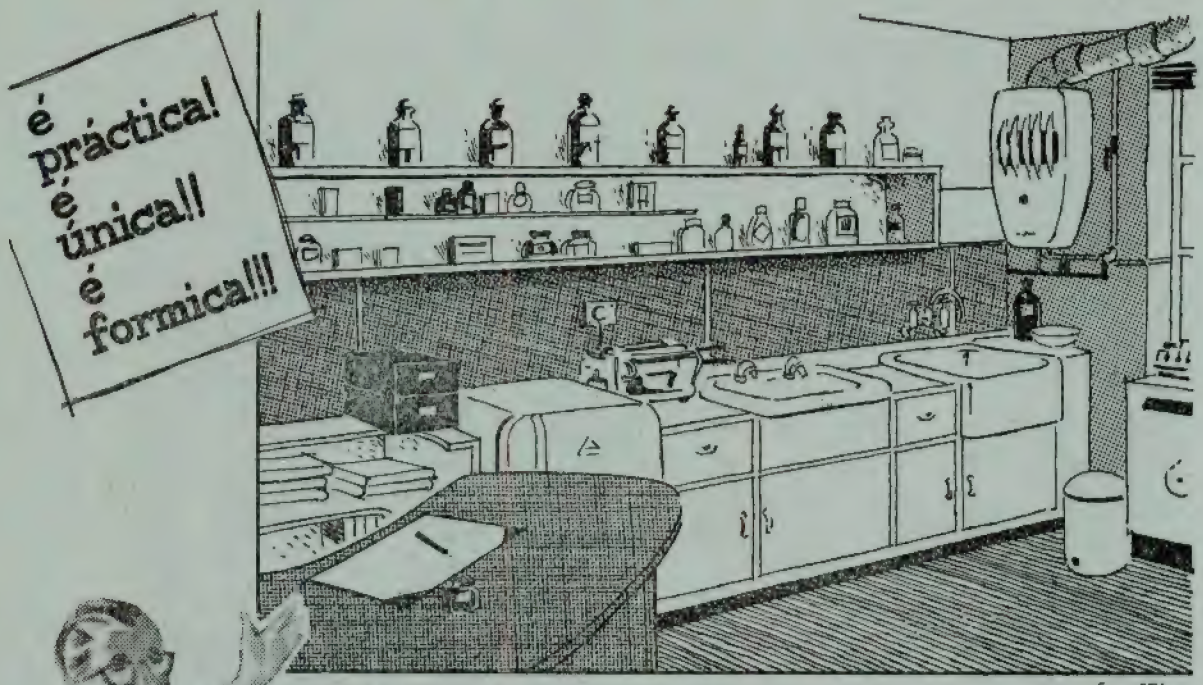
Ora é bem sabido que a solução de contacto com um cimento portland é fortemente sobressaturada de $(OH)_2$ Ca, contendo uma quantidade compatível de hidróxidos alcalinos.

Na ausência do hidróxido de cálcio, a solução tem um teor de cálcio bastante inferior ao da saturação. É o caso dos cimentos pozolânicos e este critério da *concentração de hidróxido de cálcio da solução de contacto é uma via de controle dos cimentos pozolânicos em relação à reactividade efectiva do material pozolânico que eles contêm.*

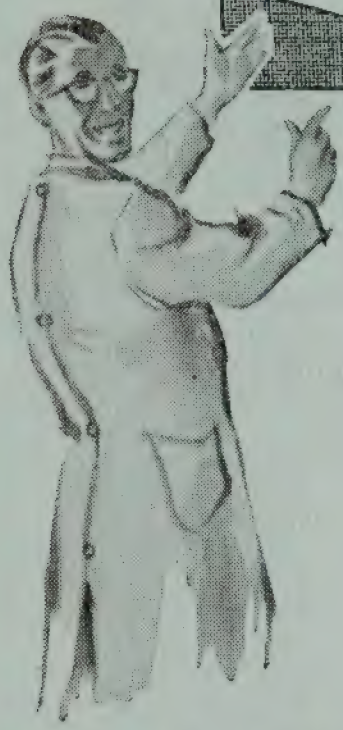
Medindo o teor de cálcio e de álcalis da solução de contacto da mistura de cimento e água conservada a 40° C durante 7 dias, e durante 28 dias, em concordância, por exemplo, com os prazos normais dos ensaios de resistência mecânica, verifica-se que todos os cimentos portland normais dão soluções sobressaturadas de hidróxido de cálcio e os cimentos pozolânicos dão já a 7 dias, soluções de teor inferior de cálcio. Nalguns casos em que a 7 dias os cimentos pozolânicos dão ainda soluções sobressaturadas de hidróxido de cálcio, verifica-se que as pozolanas ou são fracamente reactivas ou são em quantidade insuficiente, e para que a pozolana tenha uma reactividade ainda aceitável, a concentração da solução já deverá baixar a uns 15 ou 28 dias.

O método dá uma indicação segura em curto prazo de tempo e tem sido aplicado não só como processo de controle de qualidade, mas também como processo para determinar as proporções óptimas de clinquer e pozolana.

Outro método usado para a determinação do hidróxido de cálcio livre na pasta de cimento pozolânico é o baseado na análise térmica diferencial. (54) De facto, a desidratação do hidróxido de cálcio possue características que justificam a aplicação do método à determinação quantitativa deste componente. Embora este método não seja



F — 571



Agora sou um médico feliz!

Mandei instalar FORMICA e o meu consultório ficou completamente diferente. A higiene é impecável, o aspecto alegre e atraente, dispõe bem os meus clientes.

E a FORMICA genuina dura toda a vida.

É sempre melhor comprar o melhor!

FORMICA REGD. MATERIAL DE REVESTIMENTO

COMO OBTER FORMICA...

Consulte o seu Arquitecto ou Decorador, ou peça o folheto ao:

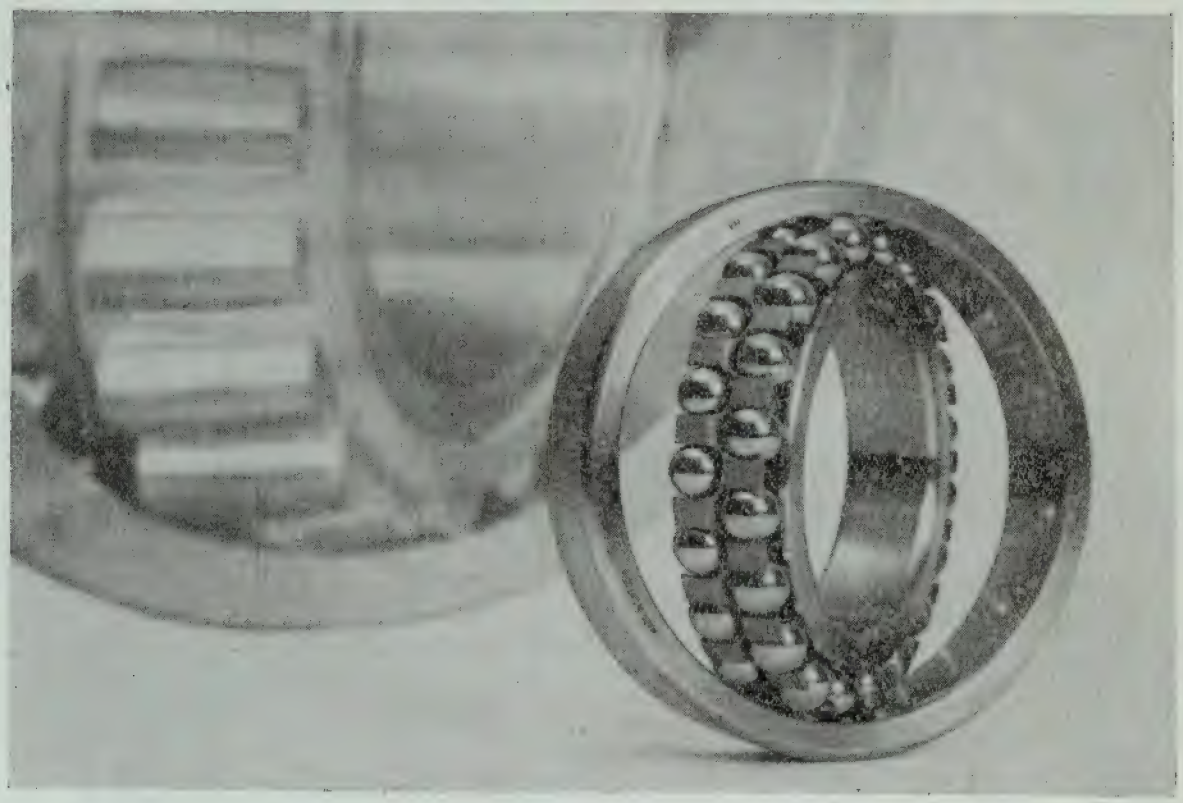
CENTRO DE COOPERAÇÃO TÉCNICA S.A.R.L. Rua D. João V, 2 - LISBOA - Telf 68 00 07

SOMANOR — Sociedade de Materiais Eléctricos do Norte, Lda. — Praça Carlos Alberto, 128-A — PORTO

ARMAZÉNS DO ARNADO, L.DA — Largo do Arnado, 5 e 7 — COIMBRA

Verifique o nome de FORMICA em cada chapa

É VERDADE



que a SKF fabrica 8000
tipos e tamanhos diferentes de
rolamentos de esferas e de rolos.
Também é verdade
que a SKF produz
uma só espécie de
rolamentos .... a melhor*

SKF

* Para fins especiais fabricamos
rolamentos de ultra-precisão, que
são ainda melhores!

S O C I E D A D E SKF L I M I T A D A

LISBOA
Pr. da Alegria, 66-A, Tel. 32301

Telegr. Eskaef

PORTO
Av. dos Aliados, 152, Tel. 29776

tão preciso como o de Francke, é notàvelmente mais rápido.

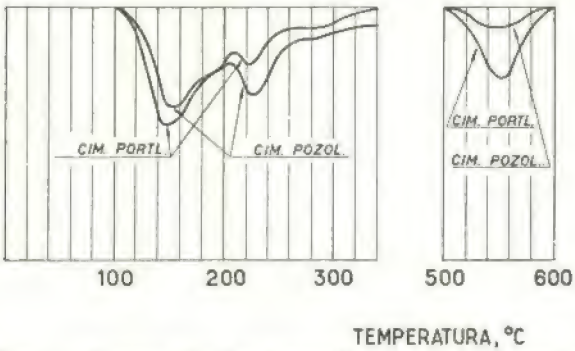


Fig. 9 — Curvas obtidas na análise térmica diferencial dos cimentos portland e pozolânico. (54)

As curvas obtidas na análise térmica do cimento portland entre 100 e 400° C mostram dois máximos, em 140-145° C e 220-225° C, havendo provàvelmente outro em 170-180° C (fig. 9). As curvas obtidas para os cimentos pozolânicos são rigorosamente paralelas às obtidas para os cimentos portland, sendo apenas os máximos menos acusados, excepto a 220° C, em que o efeito térmico do cimento pozolânico é mais acusado do que o do cimento portland.

No caso da pasta de cimento portland normal, o máximo a 220° C é devido à desidratação duma solução sólida de $O_3 Al_2 . 3 OCa [(OH)_2 Ca . . SO_4 Ca] . 12 OH_2$.

No caso do cimento pozolânico, o máximo a 220° C é devido à transformação da fase que contém alumina. Por isso, a substituição de cimento por pozolana, com alto teor em alumina, conduz a um cimento pozolânico em que a percentagem de compostos hidratados com alumina é maior do que no cimento portland, e daí o maior efeito térmico em 220° C.

O efeito térmico que se observa entre 500 e 600° C (fig. 9) é devido à cal livre dos cimentos portland e pozolânico.

Os dados obtidos com este método mostram pois que há sempre hidróxido de cálcio livre no cimento pozolânico, o que está de acordo com as observações de Tavasci descritas no § 21.

A determinação da reactividade pozolânica baseada na quantidade de hidróxido de cálcio fixado pela pozolana nas diferentes idades parece pois ter apenas um valor relativo, visto que é extremamente difícil distinguir a cal da hidrólise, livre por qualquer deficiência quantitativa ou qualitativa da pozolana, da cal que, apesar de não estar quìmicamente fixada, está isolada e protegida de qualquer reacção. É por este facto que o ensaio de Fratini parece ser um método melhor para a determinação da reactividade pozolânica, pois se baseia na observação das características da solução de contacto com os produtos desta reacção.

23.3. Métodos baseados na solubilidade da sílica e da alumina. — Diversos têm sido os métodos propostos para a determinação da solubilidade da sílica e da alumina da pozolana, os quais são bastante referidos na literatura. (1) (21) (46) (47) (49)

Tais métodos aplicam-se de dois modos:

a) determinação da percentagem de material solúvel num dado meio;

b) determinação da diferença entre a percentagem de material solúvel da pozolana num dado meio e o material solúvel da mesma pozolana depois de reagir com a cal.

A determinação destas solubilidades faz-se em meio alcalino (soluções de carbonato de sódio, de soda cáustica, de hidróxido de cálcio, etc.), em meio ácido (soluções de ácido azótico, ácido clorídrico, etc.) ou ainda alternadamente nestes dois meios, isto é, medição da solubilidade em meio alcalino do insolúvel em meio ácido e vice-versa. Estas solubilidades são determinadas a quente ou a frio, e durante tempos variáveis, diferindo os detalhes operatórios de autor para autor.

Estes métodos são absolutamente empíricos, menos lógicos do que os descritos no parágrafo anterior, pois não se compreende bem que tenha de haver uma relação entre a solubilidade da pozolana e a sua reactividade para a cal. Por outro lado, segundo refere Lea (1), há uma constatação de importância enorme que parece ser muitas vezes esquecida, e que foi feita por Bach a propósito do trass. Essa observação é a de que o resíduo insolúvel desta pozolana, quando misturado com cal, apresenta propriedades pozolânicas medidas em resistência mecânica tão grandes como as da pozolana inicial. Uma observação sistemática deste facto, aliás simples de fazer, poderia talvez invalidar estes métodos de avaliação da reactividade pozolânica.

O primeiro estudo sistemático e comparativo de todos estes métodos baseados na solubilidade foi realizado por volta de 1925 por Feret (49) o qual conclui pelas seguintes palavras: «Nenhum

dos 19 métodos de ensaio químico estudados sobre 21 pozolanas de diferentes origens deu resultados que concordem com a ordem de grandeza das resistências mecânicas em pasta de cal e pozolana, adoptada como critério de avaliação do poder pozolânico das diferentes pozolanas. Todavia, alguns destes métodos parecem prestar-se bem à comparação de certas pozolanas da mesma natureza. Aliás, ainda se pode pôr a questão de se saber se um ensaio único poderá fornecer uma medida exacta da reactividade pozolânica. Além de que este conceito é muito mal definido, ele pode ainda diferir segundo as circunstâncias em que a reactividade pozolânica é chamada a intervir; deve ser a resultante de diversos processos químicos e coloidais, predominando ora uns ora outros, segundo a constituição própria de cada pozolana e das suas condições de emprego».

A parte da pozolana solubilizada ou solúvel nas soluções ácidas ou alcalinas é a sílica, a alumina e o óxido de ferro.

Lea [1] conclue também que a determinação da sílica, da alumina e do óxido de ferro solúveis das pozolanas tem um certo valor quando se comparam materiais do mesmo tipo, mas não indica a qualidade das pozolanas em absoluto. Esta ideia é confirmada ainda pela opinião de Hakanson [47], que, ao discutir a comunicação de Lea ao Symposium da Química dos cimentos de 1938 notou que o critério da solubilidade no ácido clorídrico seguida pela solubilidade no carbonato de sódio tinha sido um auxiliar precioso no controle da fabricação duma pozolana artificial: o máximo de reactividade da pozolana era obtido quando a solubilidade era máxima.

Quando se procede à determinação da variação, com o tempo, da solubilidade em pasta de cal e pozolana, ensaio realizado normalmente nas condições da medição da solubilidade da pozolana referidas anteriormente, verifica-se que há um aumento progressivo da solubilidade da sílica e da alumina e apenas um ligeiro aumento na quantidade de óxido de ferro solúvel.

É ainda claro que a medição da evolução, com o tempo, da percentagem de sílica, alumina e óxido de ferro solubilizados na pasta de cal e pozolana pode ser conjugada com a medição da evolução, com o tempo, da percentagem de cal livre, aplicando os métodos referidos na alínea b) do § 23.2.

Os resultados obtidos por este método mostram uma boa correlação com a resistência, se se seguir a *evolução duma mesma pasta de cal e pozolana*, mas não serve também para comparar pozolanas diferentes. Tem contudo a desvantagem de exigir o mesmo tempo para o ensaio que o tempo exigido para o ensaio de resistência, o que lhe tira interesse prático.

Por isso se tem tentado acelerar a reacção da cal com a pozolana, elevando a temperatura de conservação para 50° C ou 100° C, ou ainda mesmo usando o autoclave.

O primeiro foi preconizado por Sestini e Santarelli [55], os quais conseguiram, com o seguinte ciclo, encontrar resultados semelhantes aos obtidos numa pasta idêntica ao fim de 6 meses em água à temperatura ordinária: 24 horas ao ar húmido, 6 dias em água à temperatura ambiente e 48 horas no vapor de água a 100° C. O segundo foi preconizado por Mc Lamour, Mc Master e Jacques [56]: após uma conservação de 24 horas da mistura de cal e pozolana a 20° C a pasta era colocada durante 6 horas num autoclave à pressão de 21 kg cm^{-2}.

A aplicação destes métodos de aceleração da reacção pozolânica por meio da pressão e da temperatura deve contudo ser realizada com muita prudência pois a temperatura e a pressão alteram profundamente a natureza dos silicatos e aluminatos que se formam às temperaturas ordinárias havendo, além disso, substâncias inertes, que, por este meio, podem chegar a desenvolver resistências (§ 10).

24. Métodos directos baseados na resistência mecânica (ensaios tecnológicos). Principais métodos normalizados. — O método mais lógico para a determinação da reactividade pozolânica quando se pretende medir a influência da pozolana na resistência mecânica conferida às argamassas e betões é o ensaio de resistência da pozolana com a cal, ou com outro ligante qualquer com o qual se destina a ser empregada.

Os ensaios directos da influência da pozolana nas diferentes propriedades das argamassas e betões, como as suas resistências química ou mecânica, têm de ser realizados sobre as misturas já endurecidas ou durante o seu endurecimento, e só podem ser executados com a acção dum ligante auxiliar, sem o qual a pozolana ficaria inerte. Ora este facto redunda em mais uma difi-

culdade para o ensaio de avaliação da qualidade de uma pozolana em virtude da influência que a qualidade e a natureza deste ligante exerce sobre ela.

O ensaio mais corrente para a avaliação da contribuição duma dada pozolana para a resistência mecânica é a determinação da resistência mecânica de pastas de cal e pozolana ao fim de determinados intervalos de tempo. Este ensaio, designado por *ensaio tecnológico de reactividade*, é relativamente fácil de fazer e fornece indicações preciosas, e com certo significado.

Concebe-se que seja relativamente fácil definir uma cal gorda normal suficientemente pura e uniforme para que as argamassas fornecidas por ela sejam sensìvelmente idênticas em todos os laboratórios. Mas fornecerão os ensaios tecnológicos, quando exclusivamente realizados, indicações precisas sobre a maneira como as pozolanas se comportam quando misturadas com ligantes tais como os cimentos portland de diversas qualidades? Ora não se pode pensar sequer em definir um cimento tipo rigorosamente uniforme, sempre igual em qualquer laboratório, com o qual se possam fazer ensaios comparativos. (49)

Estas judiciosas reflexões foram feitas por Feret há cerca de 30 anos, e são ainda infelizmente válidas. A esta dificuldade juntaremos ainda uma outra, que nasce da necessidade de, por vezes, se ter de usar uma argamassa para o ensaio tecnológico: é a interdependência da granulometria da pozolana com a da areia, que pode contribuir para modificar muito a natureza dos resultados obtidos nos ensaios tecnológicos (§ 24.4).

Apesar disto, quando convenientemente interpretados, e cautelosamente generalizados, são os ensaios mais importantes para a avaliação da reactividade pozolânica, e aqueles a que o engenheiro civil tem necessidade de recorrer para avaliar a qualidade das pozolanas.

Por este facto vamos passar em revista os principais métodos que têm aparecido, desde os primitivos, do tempo de Vicat, até aos actuais.

24.1. Método da broca de Vicat. — O primeiro método empregado para a determinação directa da resistência de pastas e argamassas de cal e pozolana, imaginado por Vicat, que o descreve na sua obra já citada, (5) foi o da utilização duma broca.

Esta broca era constituída por uma haste de aço terminada por um cutelo com 6 mm de comprimento, que se apoiava sobre a superfície da pasta a ensaiar. A haste era carregada com um peso de 2,6988 kg que descarregava na superfície da pasta ou argamassa por meio do bisel do cutelo. A resistência, a que Vicat chamava coesão relativa, era medida pelo número de rotações que era necessário imprimir à haste até que o bisel fizesse um furo com 6 mm de profundidade.

As pastas que Vicat usava tinham a dosagem de 1 de cal gorda extinta para 5 partes, em peso, da pozolana a ensaiar. A consistência era mantida constante.

24.2. Método preconizado por Feret. — Durante o século XIX os métodos de ensaios mecânicos das pozolanas multiplicaram-se, mas eram sempre de interesse reduzido, com uma falta notável de generalidade, porque eram apenas válidos e aplicáveis aos materiais locais, de cada empresa produtora ou de cada estaleiro particular.

Em 1906, Feret apresentou ao Congresso da Association Internationale pour l'Essai des Matériaux, realizado em Bruxelas, (57), uma norma para o ensaio uniforme de pozolanas. Após uma longa e precisa série de ensaios, com a meticulosidade que lhe era habitual, Feret propõe uma série muito completa de ensaios para caracterizar as pozolanas, ainda hoje completamente válida, mas infelizmente esquecida.

Em virtude do interesse de tais ensaios, não podemos deixar de os referir pois eles ainda hoje terão de ser seguidos.

Os ensaios preconizados por Feret foram divididos em duas categorias: ensaios característicos e ensaios práticos.

Os *ensaios característicos* são destinados a medir a qualidade das pozolanas e a compará-las entre si; devem ser executados sobre a pozolana reduzida a um dado grau de finura (25 a 50 % de resíduo no peneiro de 4900 malhas por centímetro quadrado); a cal gorda, bem extinta e em pó, deve também ser definida pela sua finura e pela sua pureza (impurezas sólidas em percentagem não superior a 2 %, com 24,3 a 28 % de água em relação ao peso da cal extinta depois de deduzidas as impurezas, e passada pelo peneiro de 900 malhas por centímetro quadrado); a pasta de cal e pozolana deve ter o traço de 1 para 4,

respectivamente, em peso; a consistência deve ser a normal de Vicat, definida como para os cimentos. Os ensaios a realizar sobre as pastas deverão ser os de presa e de resistência mecânica.

Os ensaios característicos de resistência também podem ser efectuados sobre argamassas de cal e pozolana. Neste caso a areia deverá ser siliciosa e composta por três partes iguais de grãos entre 2 mm e 1,5 mm, entre 1,5 mm e 1 mm e entre 1 mm e 0,5 mm (peneiros de furos circulares). A composição da argamassa deverá ser, em peso, de 1 de cal, para 4 de pozolana e para 15 de areia, o que dá uma argamassa de 1 : 3, sendo o ligante constituído por uma pasta de 1 : 4 de cal e pozolana. A quantidade de água de tal argamassa deverá estar relacionada com a quantidade de água usada na confecção da pasta normal e com a água de molhagem da areia. Tanto a amassadura como a colocação nos moldes deverão ser manuais.

Os espécimes preconizados são cubos com 4 ou 7 cm de aresta, ou melhor, prismas com $4 \times 4 \times 16$ cm que devem ser ensaiados à flexão seguida de compressão sobre os meios prismas rompidos à flexão. A conservação deverá ser de 7 dias no ar saturado de humidade seguida de 21 dias na água doce.

Estes ensaios característicos são hoje chamados ensaios normais.

Os *ensaios práticos* são destinados a medir a qualidade da pozolana tal como vai ser aplicada no estaleiro e destinam-se a informar o construtor sobre os resultados que ele pode esperar das pozolanas de que dispõe. Estes ensaios são constituídos pela determinação da granulometria da pozolana, por ensaios de homogeneidade, que consistem em estudar as propriedades das diferentes fracções granulométricas da pozolana (resíduos nos peneiros de furos circulares com diâmetro de 20 mm, 10 mm, 5 mm, 2 mm, 0,5 mm, 0,2 mm e 0,088 mm); ensaios de resistência sobre misturas em diferentes proporções da cal, da pozolana e da areia que se vão aplicar no estaleiro; ensaios de presa (por deformação pela acção da pressão do polegar sobre a argamassa); ensaios de expansão em diferentes meios e ensaios de aderência, determinada por flexão de prismas formados por duas partes: uma constituída pelo corpo cuja aderência se quer determinar e outra pela argamassa moldada contra ela.

Sobre os ensaios de resistência das argamassas fez Feret curiosas observações, notando já que as argamassas plásticas ensaiadas à flexão e à compressão acusavam melhor as diferenças de qualidade das pozolanas do que as de tracção sobre argamassas secas e fortemente batidas.

Embora, como veremos (§ 24.4), os nossos estudos conduzam à eliminação dos ensaios de recepção da pozolana em argamassa, por causa da influência da granulometria da pozolana na compacidade das argamassas, que pode mascarar o efeito da reactividade pozolânica que se pretende medir, não deixa de ser curioso registar estas ideias de há 50 anos, que ainda hoje são perfeitamente válidas.

24.3. Métodos actualmente normalizados. — Actualmente os ensaios de reactividade das pozolanas por meios mecânicos, são realizados de dois modos: ensaios sobre pastas e ensaios em argamassa. Vamos passar agora em revista não só os ensaios tecnológicos preconizados pelos diferentes países, mas também as especificações que se impõem para as outras características das pozolanas.

a) — *Ensaio normalizado italiano.*[58] Em Itália, o método preconizado consiste na determinação da resistência de tracção e de compressão de pastas de 1 de cal para 3 de pozolana, em peso.

A água de amassadura é a que conduz à pasta de consistência normal, definida do modo usual para os cimentos. A amassadura é feita manualmente, utilizando-se uma cal com pelo menos 95 % de óxido de cálcio, hidratada, em pó, passando toda através dum peneiro de 900 malhas por centímetro quadrado (0,2 mm de abertura). A pozolana deve ter sido seca, prèviamente, a 100-105° C em estufa, até peso constante, e em seguida crivada por um peneiro com furos de 3 mm de diâmetro. O resíduo que a pozolana deixa, eventualmente, neste peneiro deverá ser desfeito e moído até passar através dele, e misturado ao restante material.

A pasta é conservada nos moldes durante 3 ou 4 dias, em ambiente húmido, à temperatura de 15 a 20° C e ao fim de 7 dias de idade e de conservação neste ambiente os espécimes são colocados dentro de água a qual deverá ser renovada de 7 em 7 dias e ter um volume de pelo menos 3 vezes o dos espécimes imersos.

Os espécimes de tracção são os clássicos oitos de Michaëlis, sendo a tensão de rotura dada pela média dos quatro valores mais elevados obtidos no conjunto de seis ensaios. A tensão, durante o ensaio, deverá crescer com uma velocidade de 1 kg cm^{-2} s^{-1}.

Os espécimes de compressão são cubos com 50 cm^2 de secção, e a tensão de rotura é dada pela média dos quatro valores mais elevados obtidos num conjunto de seis. A tensão, durante o ensaio, deverá crescer com uma velocidade de 20 kg cm^{-2} s^{-1},

Estas normas definem dois tipos de pozolanas: enérgicas e fracas. Os limites de resistência são os seguintes:

Classificação da reactividade pozolânica	Tensões de rotura mínimas a 28 dias, kg cm^{-2}	
	Tracção	Compressão
Pozolanas enérgicas	5	25
Pozolanas fracas	3	12

Além deste ensaio de resistência estas normas italianas impõem o limite máximo de 40 % para o resíduo do ataque da pozolana pelo ácido clorídrico seguido pelo ataque duma solução de hidróxido de potássio; impõem ainda a utilização de pozolanas com grãos não superiores a 5 mm. Ao fim de 7 dias de conservação em ambiente húmido, a agulha de Vicat com 1 kg de peso caindo de 30 mm de altura não deve penetrar na pasta mais de 7 mm no caso das pozolanas enérgicas, nem mais de 10 mm no caso das pozolanas fracas.

O regulamento italiano prevê ainda a execução de provas práticas, sobre a argamassa e o betão preparados no estaleiro, ou ainda sobre pastas análogas às preparadas nas condições anteriores, mas tendo sempre em vista as condições reais do trabalho no estaleiro. Em regra estes ensaios são de compressão. No caso de argamassas para alvenarias deverá usar-se 1 volume de cal apagada para 4 volumes de pozolana, e no caso de argamassas para reboco, a proporção deverá ser de 1 para 3. No primeiro caso a argamassa deverá ter 100 kg de cal hidratada por metro cúbico de argamassa e no segundo caso deverá ter 150 kg de cal hidratada.

Os espécimes usados são cubos com 7 cm de aresta no caso da argamassa e cubos com 16 cm de aresta no caso do betão. A conservação inicial, dentro dos moldes é feita em ambiente húmido, dentro de areia e, quando a consistência dos espécimes permite a sua desmoldagem, são conservados no ar ou na água, conforme as condições em que o material vai estar nas aplicações. As determinações da resistência são feitas a 28 dias.

b) *Ensaio normalizado alemão.* (48) — Na Alemanha a pozolana é ensaiada sob a forma de argamassa, constituída por 1 parte de pozolana, 0,8 partes de cal em pó e 1,5 partes de areia, em peso.

A pozolana deve ser seca a 98 $\pm$ 1° C e estar num grau de finura tal que não dê um resíduo superior a 20 % no peneiro de 900 malhas por centímetro quadado (0,2 mm de abertura).

A cal a usar é proveniente do calcário da pedreira de «Christinenklippe», de Rübeland (Harz); após a sua cozedura a cal viva é extinta conservando-se num depósito, sob a forma de leite de cal, com o fim de sedimentar os incozidos, aproveitando-se apenas as três quartas partes superiores do leite de cal contido nesse depósito. Este leite de cal é peneirado por um peneiro fino, em seguida é enlatado, e é nestas condições fornecido aos laboratórios.

Antes da sua utilização para o ensaio normal com a pozolana o leite de cal é estendido sobre uma chapa numa camada com cerca de 2 cm de espessura e seco a uma temperatura de 90 a 95° C, em estufa, até peso constante. A cal seca é depois moída num triturador de mós e peneirada pelo peneiro de 900 malhas por centímetro quadrado (0,2 mm de abertura).

A cal em pó assim preparada é empregada imediatamente na quantidade necessária para o ensaio da pozolana pois no contacto prolongado com o ar combina-se com o anidrido carbónico, o que a torna ineficaz.

A areia, quartzosa, é extraída do areeiro das proximidades de Freienwalde a.d. Oder, lavada e seca a 120° C; é constituída pela fracção que fica entre os peneiros com furos de 1,36 mm e 0,78 mm de diâmetro.

A mistura da pozolana com a cal, com a areia e com a água é feita mecânicamente, no misturador de Steinbrück-Schmelzer igual ao usado para a amassadura da argamassa normal de cimento das antigas normas portuguesas.

A colocação da argamassa nos moldes é feita mecânicamente também, por apiloamento com 150 pancadas dum martelo com 4,06 kg de peso caindo da altura de 168 mm.

A quantidade de água de amassadura é determinada num ensaio prévio de apiloamento, tal como no caso dos cimentos ensaiados segundo as antigas normas portuguesas, quando as faces laterais do espécime, depois de ter recebido as 150 pancadas, se apresentam lisas, sem indicação das camadas de enchimento e com um brilho húmido.

A quantidade de água adicionada anda por 11 a 12,5 % do peso da totalidade da argamassa seca.

Os espécimes de tracção são os tradicionais de Michaëlis, em forma de oito, com uma secção de 5 cm^2. Os espécimes de compressão são cubos com 50 cm^2 de secção. A desmoldagem é feita meia hora após o fabrico dos espécimes de tracção e 3 horas após o fabrico dos de compressão, depois do que são conservados 3 dias em ambiente saturado de humidade à temperatura de 17 a 20° C e os restantes dias (4 e 25 dias, respectivamente) em água à mesma temperatura. A superfície da água deve ficar cerca de 2 cm acima dos espécimes e não é renovada.

O ensaio de tracção é realizado com uma velocidade de 2 kg cm^{-2} s^{-1} e o de compressão com uma velocidade de 20 kg cm^{-2} s^{-1}. O valor médio da tensão de rotura é obtido pela média de, pelo menos 5 espécimes, excluindo-se da determinação deste valor médio os resultados dos espécimes que se inferiorizem da média geral em mais de 10 % para a tracção e de 5 % para a compressão.

Os limites impostos para este ensaio são:

Ensaios	Tensões de rotura mínimas, kg cm^{-2}	
	7 dias	28 dias
Tracção	5	16
Compressão	45	140

Estas normas impõem ainda que a água de hidratação da pozolana não seja inferior a 7 %, sendo tolerável o limite de 6 % desde que a pozolana satisfaça às imposições de resistência.

c) *Ensaio normalizado pela American Society for Testing Materials* (ASTM). — Esta organização estadunidense fez actualmente uma tentativa de especificação para o cimento pozolânico [59] na qual normaliza o ensaio da pozolana. Esta especificação para a pozolana foi primitivamente estudada pelo conhecido departamento do Ministério do Interior dos E. U. A., Bureau of Reclamation, que se ocupa das obras de aproveitamentos hidráulicos. [60]

O ensaio tecnológico de reactividade é feito em argamassa composta por 2 partes, em peso, de pozolana, por 1 parte de cal hidratada, e por 9 partes de areia. A quantidade de água é determinada pela expressão

$$p = \frac{p_o}{6} + 6{,}5$$

onde

p — percentagem de água na argamassa

p_o — percentagem de água necessária para dar a consistência normal à pasta de cal e pozolana.

A cal, além de obedecer à norma ASTM C 6-49, não deve conter menos de 70% de óxido de cálcio nem mais de 5% de óxido de magnésio, calculados em relação à parte não volátil da cal, e deve ter uma finura tal que não dê um resíduo superior a 5% no peneiro n.º 325 (com 44 μ de abertura).

A areia é natural, siliciosa, de Ottawa, constituída por 2 ± 2% de elementos entre 1,19 mm e 0,59 mm, 70 ± 3% de elementos entre 0,59 mm e 0,297 mm, 26 ± 3% de elementos entre 0,297 mm e 0,149 mm e 2 ± 2% de elementos abaixo de 0,149 mm.

A amassadura é manual, feita directamente com as mãos protegidas por luvas de borracha.

Os espécimes são cilindros com 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura e são cheios com um apiloamento manual; são conservados nos moldes, sem trocas de humidade, para o que os moldes são tapados e soldados. Nas primeiras 24 horas a temperatura de conservação é de $23 \pm 1{,}7$° C e depois, a temperatura, durante os 6 dias seguintes, é de $55 \pm 1{,}7$° C até 4 horas antes do ensaio de compressão, para a execução do qual os espécimes são arrefecidos até aos $23 \pm 1{,}7$° C.

A tensão de compressão deve aumentar de 7 a 35 kg cm^{-2} por minuto. A média da tensão de rotura de pelo menos três cilindros não deve ser

inferior a 42 kg cm^{-2}. Os cilindros, cuja tensão de rotura difere mais de 15% do valor médio da dos cilindros da mesma amassadura, não devem ser considerados no cálculo do valor médio.

A pozolana usada para o ensaio tecnológico de reactividade deve estar reduzida a uma finura tal que dê um resíduo máximo de 12% no peneiro n.º 325 (de 44 μ de abertura).

Esta especificação impõe também que a pozolana deverá reduzir de pelo menos 75 % a expansão de argamassas constituidas por 1 parte de um cimento de alto teor de álcalis (1,23% de ONa_2 e 0,658% de OK_2) e por 2,25 partes de vidro pirex moído, quando se substitui 20% deste cimento pela pozolana em estudo.

Finalmente, além destas imposições da ASTM, de resistência, de finura e de diminuição da reacção dos álcalis do cimento com a sílica do inerte, as normas do Bureau of Reclamation impõem mais o valor da reactividade com o hidróxido de sódio, fixando a diminuição mínima de 40%, da alcalinidade do soluto normal de hidróxido de sódio com o qual a pozolana está em contacto durante 24 horas a 80 ± 1° C.

d) *Ensaio normalizado espanhol.* (61) — Na Espanha, o caderno de encargos para a recepção de pozolanas começa por impor um reconhecimento completo do jazigo sob o ponto de vista geológico, colhendo-se as amostras necessárias para se submeterem aos ensaios que se indicam a seguir.

As amostras para ensaio deverão ser sêcas a 90º C, com o fim de perderem a humidade, sem perda da água combinada. Depois de sêcas são pulverizadas de modo que deixem um resíduo igual ou inferior a 12% no peneiro de 4900 malhas por centímetro quadrado (88 μ de abertura).

Com o pó assim obtido faz-se uma pasta constituida por 3 partes em peso de pozolana e por 1 parte, em peso, de cal apagada; esta cal deverá conter pelo menos 95% de óxido de cálcio. A quantidade de água da pasta deverá ser tal que se obtenha uma consistência plástica normal, tal como se define para o cimento portland.

Esta pasta deverá ser sujeita ao ensaio de presa: a agulha de Vicat com o diâmetro de 1,60 mm, com 1 kg de peso e caíndo de 30 mm não deverá penetrar mais de 7 mm ao fim de 7 dias de conservação numa atmosfera húmida, à temperatura de 12 a 20º C.

Com esta pasta normal deverão fazer-se provetes em forma de oito, do tipo usado para os cimentos (provetes de Michaëlis). Estes provetes deverão ser conservados 7 dias numa atmosfera com 65 % de humidade relativa, a uma temperatura entre 12 e 20º C, ao fim dos quais se colocarão dentro de água doce. Após 28 dias de idade deverão apresentar uma resistência média à tracção que não seja inferior a 4 kg cm^{-2}.

Sob o ponto de vista químico, as condições exigidas são as seguintes:

sílica total, $>$ 45 %
água combinada, $>$ 5 %
anidrido sulfúrico, $<$ 1 %
óxido de alumínio, 14 % a 20 %
óxido de magnésio, $<$ 10 %
óxido de cálcio, $<$ 12 %.

Os limites das percentagens de sílica, água combinada e anidrido sulfúrico têm de ser respeitados, e são eliminatórios. No que se refere aos óxidos de alumínio, de cálcio e de magnésio, não se podem tomar estes limites como decisivos para aceitar ou rejeitar uma pozolana.

Esta especificação espanhola inclui ainda uma cláusula curiosa relativa ao cimento pozolânico, a qual é a de que a cal livre existente no cimento pozolânico deverá diminuir progressivamente de tal modo que ao fim de um mês seja inferior a 30 %.

e) *Ensaios preconizados em Portugal, pelo Laboratório Nacional de Engenharia Civil.* — Este organismo prescreve as seguintes condições:

As pozolanas não devem conter mais de 4 % de óxido de magnésio nem mais de 3 % de anidrido sulfúrico.

Quanto à finura, quando a pozolana é adicionada ao cimento na betoneira, isto é, na ocasião da fabricação da argamassa ou betão, ela não deverá deixar resíduo superior a 5 % do seu peso num peneiro com 0,5 mm de abertura (malha quadrada) e a superfície específica determinada pelo método de Blaine não deve ser inferior a 3000 cm^2 g^{-1}. Quando haja necessidade de moer a pozolana para fazer o ensaio de reactividade em pasta de cal, que se descreve a seguir, a sua finura não deverá ser superior a 8000 cm^2 g^{-1}, determinada pelo mesmo método.

O ensaio de resistência mecânica é efectuado

sobre prismas com $4 \times 4 \times 16$ cm fabricados com pasta de cal e pozolana.

A pasta é constituída por 1 parte em peso, de cal, para 3 partes, em peso, de pozolana, com a quantidade de água necessária para a consistência normal, definida como para as pastas de cimento. A amassadura pode ser feita manualmente, devendo fazer-se 6 prismas pelo menos, 3 para 7 dias e outros 3 para o ensaio a 28 dias.

Após o enchimento dos moldes são os espécimes conservados 24 horas no ar saturado de humidade, a $20 \pm 0{,}5^{o}$ C, após o que se procede à desmoldagem e conservação posterior dentro de água à mesma temperatura até à data do ensaio. A média das 3 tensões de rotura à flexão e das 6 tensões de rotura à compressão obtidas pelo ensaio de compressão dos 6 pedaços dos 3 prismas rompidos à flexão, não deverá ser inferior aos seguintes limites:

Ensaios	Tensões de rotura mínimas, kg cm^{-2}	
	7 dias	28 dias
Flexão	10	20
Compressão	20	50

A pozolana, se for natural, deverá, antes dos ensaios, ter sido seca a 95° C.

A cal usada nestes ensaios deve ser extinta e seca a 105° C e deve conter, pelo menos, 90 % de $(OH)_2Ca$.

Embora, por uma questão de normalização e de recepção perfeitamente compreensível, este ensaio seja preconizado até 28 dias, é sempre útil, pelo menos nos primeiros ensaios de identificação duma pozolana desconhecida, prolongar estes ensaios até alguns anos de idade, fazendo as determinações das resistências a 3 meses, a 6 meses, a 1 ano, a 3 anos, a 5 anos e a 10 anos.

24.4. Influência da granulometria da areia nos resultados dos ensaios de resistência mecânica. — Da resenha que acabámos de apresentar das normas seguidas nos diferentes países para apreciação da resistência das pozolanas deduz-se claramente como é difícil estabelecer comparações entre as pozolanas que são ensaiadas pelas diferentes normas, tal a profunda diferença na confecção das argamassas.

O método que nos parece mais lógico para ensaiar pozolanas é o que utiliza a pasta de 1 : 3 com consistência normal e os ensaios de flexão e compressão.

A utilização de areia para o ensaio da pozolana não parece lógico devido às influências recíprocas das granulometrias da pozolana e da areia. Para evitar este fenómeno nas argamassas a sua dosagem de areia deverá ser bastante fraca, da ordem da dosagem do ligante (cal e pozolana), devendo portanto empregar-se traços da ordem de 1 : 1.

Esta interacção da granulometria da areia e da granulometria da pozolana é bem posta em evidência quando se consideram os ensaios realizados com cimento. Com efeito, quando se realizam ensaios de recepção de cimentos com pozolanas ou de cimentos pozolânicos, em argamassas, é necessária muita cautela e muita prudência na generalização do resultado de tais ensaios a outras argamassas e, sobretudo, aos betões.

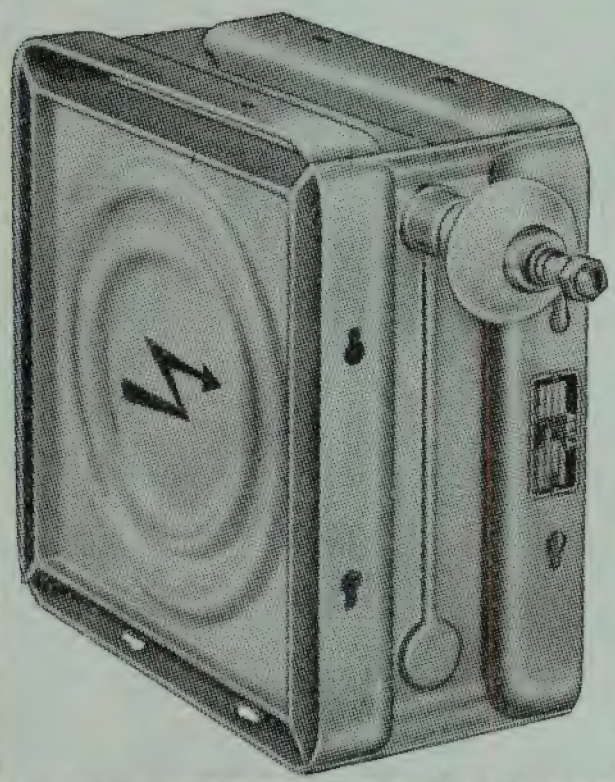
Estudemos então as variações das resistências de uma argamassa, quando se substitui 30 % de cimento por pozolana ou por qualquer inerte, confeccionada com uma areia de granulometria uniforme, por exemplo com elementos entre 1,5 mm e 1 mm (areia do antigo regulamento português para o fornecimento e recepção do cimento portland normal) e as de uma outra confeccionada com uma areia de granulometria contínua, entre 2 mm e 0,3 mm, ambas com o traço de 1 de cimento (ou de cimento e pozolana) para 3 de areia.

Assim, nas figs. 10 e 11 estão indicadas as variações da tensão de rotura de argamassas de 1 : 3 confeccionadas com a antiga areia normal portuguesa, do antigo regulamento de cimentos (entre 1 mm e 1,5 mm) nas quais se substituem quantidades variáveis de cimento por pozolana e por inerte moído à finura da pozolana (areia siliciosa). A substituição foi desde 0 % de cimento até 40 % de cimento.

Como se vê a tensão de rotura é sempre aumentada, mesmo para substituições de 40 % de cimento por pozolana ou de 30 % de cimento por inerte.

Considera-se que os ensaios foram realizados a uma idade ainda suficientemente jovem para que se possa desprezar o efeito da reacção pozolânica podendo-se raciocinar como se a pozolana se comportasse ainda como inerte.

Compense o FACTOR de POTENCIA
com CONDENSADORES



ASEA

Confie os seus problemas de compensação à nossa
SECÇÃO TÉCNICA

JAYME DA COSTA, L.DA

Contadores eléctricos "Ganz" monofásicos e trifásicos

Instrumento de alta precisão para medir o consumo de electricidade

VANTAGENS

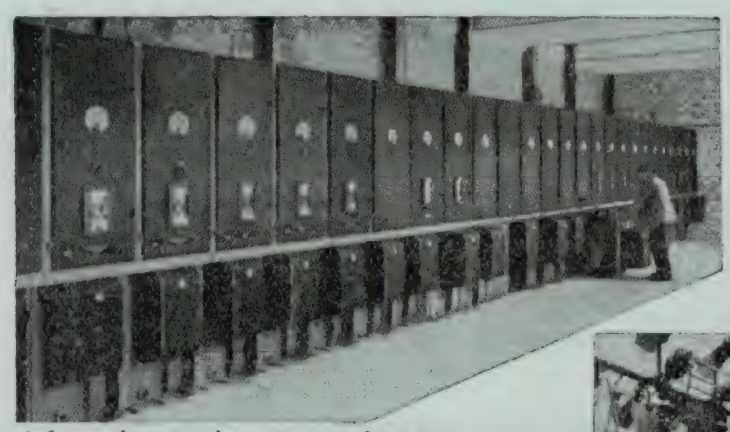
- Sistema de funcionamento de alta estabilidade.
- Exactidão máxima de medição.
- Grande independência das variações de voltagem e frequência.
- Desmontagem fácil sem necessidade de ferramentas especiais.
- Características de constância, mantendo-se sem qualquer alteração a primeira afinação mesmo a plena carga e em serviço aturado.

USINES DE COMPTEURS GANZ
Budapest — Hungria

Representantes em Portugal e Províncias Ultramarinas:

J. NASCIMENTO CORDEIRO

Rua Fernandes Tomás, 439-449 — PORTO



APARELHAGEM DE CORTE

A figura da esquerda mostra um dos 4 paineis do equipamento auxiliar da Central Geradora de Rye House, B. E. A. Eastern Division, compreendendo um total de cento e catorze disjuntores em banho de óleo, de contactos verticais tipo QF, 150 MVA, 3,3 kV;

A figura da direita mostra: Parte da instalação exterior com barramento duplo de 33-KV, 1.000 MVA, da central acima, contendo disjuntores em banho de óleo do tipo JB.

THE **BRITISH THOMSON-HOUSTON** CO. LTD · WILLESDEN · ENGLAND
Member of the AEI group of companies

REPRESENTANTES GERAIS

GENERAL ELECTRIC PORTUGUESA

RUA DO NORTE, 5 – LISBOA • RUA SÁ DA BANDEIRA, 585 – PORTO

A 4628

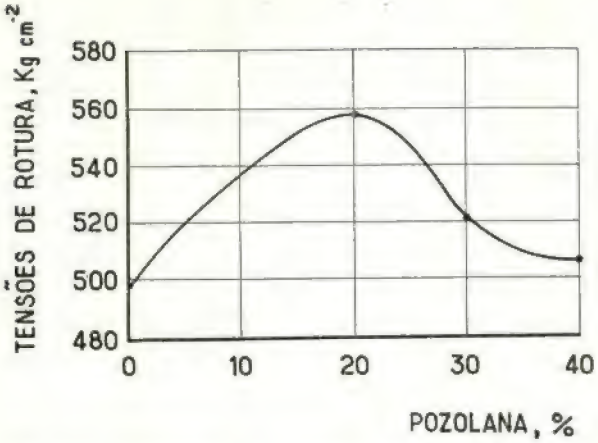


Fig. 10 — Influência da substituição de cimento portland por pozolana na percentagem indicada em abcissas, na resistência das argamassas confeccionadas com uma areia monogranular (entre 1,5 mm e 1 mm). Traço da argamassa, 1 : 3; argamassa seca, batida e fortemente apiloada segundo o antigo caderno de encargos para a recepção do cimento portland nacional. Ensaios a 28 dias.

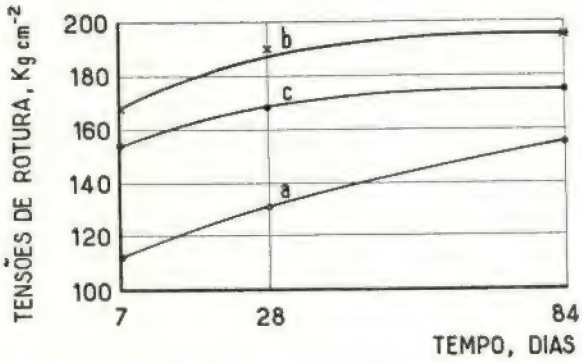


Fig. 11 — Influência da substituição de 70 % de cimento portland por 30 % de pozolana na resistência das argamassas confeccionadas com uma areia monogranular (entre 1,5 mm e 1 mm). Traço das argamassas, 1 : 3; argamassas amassadas à mão e colocadas manualmente nos moldes, com um ligeiro apiloamento.

a) — argamassa de cimento portland.

b) — argamassa do mesmo cimento portland na qual se substitui 30 % do peso deste cimento por pozolana.

c) — argamassa do mesmo cimento portland na qual se substitui 30 % do peso deste cimento por inerte (areia siliciosa de dimensões inferiores a 74 μ).

Isto significa pois, que, apesar de se ter substituído cimento por pozolana e a dosagem de cimento ter portanto baixado, a influência da pozolana no aumento da compacidade da argamassa é mais importante do que a sua influência no abaixamento da dosagem de cimento, e o efeito que predomina na argamassa é o aumento de compacidade que produz um aumento na tensão de rotura.

Este fenómeno tanto se dá nas argamassas batidas como nas argamassas confeccionadas e colocadas nos moldes manualmente (fig. 11), pois só depende da granulometria da areia.

No entanto, considerando agora ensaios semelhantes realizados com areias mais compactas, como as areias cujas curvas granulométricas estão indicadas na fig. 12, os resultados são diferentes.

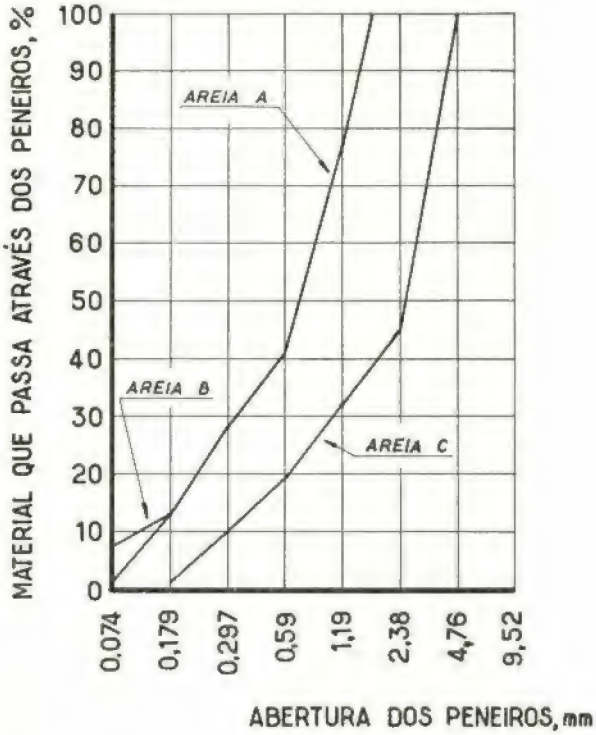


Fig. 12 — Curvas granulométricas de areias mais compactas do que as das argamassas indicadas nas figs. 10 e 11.

Com a areia cuja curva granulométrica é *A*, (fig. 12) a variação da tensão de rotura é dada pela curva indicada na fig. 13 (curva da areia *A*). As tensões de rotura ainda sobem até 5 % de substituição e depois decrescem, só atingindo o nível da tensão de rotura da argamassa de cimento portland para percentagens de substituição da ordem de 20 %. Aumentando apenas de uns 6 % a percentagem de elementos inferiores a 0,074 mm na areia (areia *B*, fig. 12) então obtém-se uma queda contínua da tensão de rotura da argamassa à medida que a percentagem de substituição de cimento por pozolana aumenta (fig. 13, curva da areia *B*).

O mesmo efeito se pode obter, contudo, aumentando o traço da argamassa e a máxima dimensão do seu inerte, por exemplo para 1 : 2, e para 5 mm, respectivamente (figs. 12 e 13, areia C).

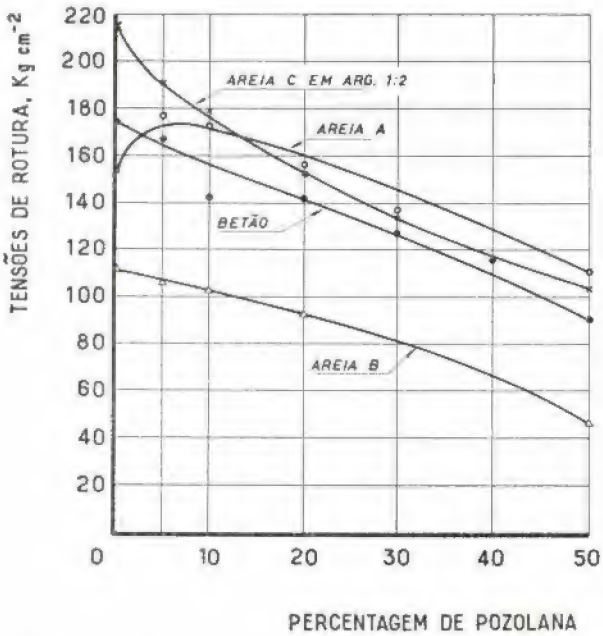


Fig. 13 – Influência da substituição de cimento portland por pozolana na percentagem indicada em abcissas, na resistência das argamassas confeccionadas com as areias indicadas na fig. 12. Traço das argamassas com as areias *A* e *B*, 1 : 3; argamassas amassadas à mão e colocadas manualmente nos moldes, com um ligeiro apiloamento. Ensaios a 7 dias.

Para as características do betão ver §§ 61 e 63.

Os cimentos e pozolanas diferem de curva para curva. Comparar apenas os andamentos das curvas e não os valores absolutos das suas ordenadas.

Na fig. 13 está indicada também a variação da tensão de rotura dum betão com a granulometria indicada na fig. 49 (§ 61). Como se vê, a queda na tensão de rotura é constante.

Portanto, quando se utiliza a pozolana em betão os resultados coincidem com os obtidos com as areias C ou *B*: a tensão de rotura nas idades jovens, desce sempre, mesmo que no betão se utilize uma areia grossa, sem elementos finos, como a areia normal da fig. 11.

No quadro seguinte estão indicadas as tensões de rotura, a 7 dias, em percentagem das tensões de rotura do betão de cimento portland com uma dosagem de 300 kg, quando se substitui parte deste cimento portland por pozolana (ficando portanto o betão com a dosagem de 300 kg de cimento mais pozolana).

Substituição de cimento por pozolana, %	Tensões de rotura, %		
	Pozolanas enérgicas (St.º Antão)	Pozolanas fracas	Inerte
0	100	100	100
10	86	88	87
20	85	79	79
30	76	72	72
40	68	58	60
50	66	46	45

No caso das pozolanas correntes, de fraca reactividade, as tensões de rotura coincidem, pràticamente, com as obtidas quando se substitui cimento por inerte. No caso da pozolana de alta reactividade (natural de St.º Antão, do Arquipélago de Cabo Verde), as tensões de rotura são sistemàticamente mais elevadas.

Deve frizar-se que estes valores são dados aqui apenas como ordem de grandeza, pois, conforme a *natureza do cimento e da pozolana* (Capítulos 8 e 9) os desvios absolutos em relação a este valor médio podem atingir $\pm 10\%$ no caso das pozolanas de fraca reactividade e, no caso da pozolana de St.º Antão, os desvios dos valores médios que são dados neste quadro podem atingir ± 15 a $\pm 20\%$.

Deve também notar-se que, quando se mistura cimento com pozolana, a tensão de rotura da pasta desce sempre também, isto é, o valor do ligante é diminuído.

Destes resultados se deduz como é perigoso tirar conclusões sobre o valor da pozolana ensaiada em argamassa. Para tirar conclusões com certa segurança é necessário actuar com argamassas compactas, o que se consegue quer aumentando a compacidade da areia quer aumentando o traço da argamassa.

Sob este ponto de vista a argamassa preconizada pelo regulamento alemão parece a mais lógica, quanto ao traço. Mas em vez de ensaiar as pozolanas em argamassas com traços muito ricos julgamos mais aconselhável ensaiá-las em pasta, com cal, e em betão, substituindo percentagens variáveis de cimento portland por pozolana.

(Continua)

C. D. U. 622.346.3.01336.003.1

DETERMINAÇÃO DO VALOR DE FILÕES

Processos usados nas Minas da Panasqueira (*)

POR FERNANDO DE MELLO MENDES
(Eng.º de Minas, I. S. T.)

I

Teòricamente indispensável para a determinação das possibilidades de exploração económica dum jazigo filoneano, o conhecimento prévio do valor dos filões é, em regra, bastante difícil de obter na prática. A sua importância é, contudo, muito grande.

Para os jazigos filoneanos de volframite, cujas possibilidades de exploração são, em geral, determinadas directamente pelo valor, no mercado, dos concentrados produzidos (valor este independente da vontade dos concessionários), é indispensável poder regular as despesas de produção de acordo com as flutuações do preço desses concentrados. Um dos factores mais importantes a considerar é o teor do minério bruto a enviar à lavaria, teor este dependente do valor dos filões em exploração.

Para frizar bem a importância daquele factor basta apresentar alguns números tirados da laboração das Minas da Panasqueira.

Conforme os dados estatísticos destas minas, há que quebrar em desmonte, transportar e escolher, 2,66 t de rocha por cada tonelada de minério bruto a enviar à lavaria. Sendo de 90 % a recuperação da lavaria, para produzir 150 t de concentrado final de volframite com 70 % de WO_3, há que enviar para tratamento 17.948 t de minério bruto com teor de 0,65 % de WO_3 ou apenas 14.583 t se o teor for de 0,80 % de WO_3. As quantidades de rocha a quebrar, transportar e escolher são, nos dois casos, respectivamente, 47.742 e 38.791 t, ou sejam 318,3 e 258,6 t por tonelada de concentrado a produzir. Isto é, uma variação de 0,15 % no teor do minério bruto origina uma variação, na quantidade de rocha a desmontar, transportar e escolher, de 59,7 t por tonelada de concentrado a produzir, o que se traduz, para a produção indicada de 150 t de concentrado, numa diferença de 8.955 t. Este número mostra, claramente, a importância do conhecimento prévio do teor do minério bruto ou, o que é pràticamente o mesmo, do valor dos filões que o fornecerão.

No caso das Minas da Panasqueira a complexidade do campo filoneano, com grandes variações de valor não só entre filões mas também dentro dum mesmo filão, obriga, para uma lavra racional e não ambiciosa, a desmontar simultânea e metòdicamente grande número de filões. Há por isso necessidade de conhecer, com o possível rigor, os valores médios individuais e locais dos vários filões de modo a conseguir, jogando com estes valores e com as tonelagens respectivas a desmontar, uma dada tonelagem total P com o valor médio V pretendido, a que corresponda a máxima recuperação possível dos filões de mais baixo valor.

Para a determinação prévia dos valores dos filões utilizam-se, nas Minas da Panasqueira, dois processos:

a) medição directa das superfícies de volframite nas frentes de ataque e
b) tratamento de amostras em lavaria de ensaios.

O segundo destes processos, por ser mais moroso e mais caro, utiliza-se, principalmente, para controle dos resultados obtidos pelo primeiro.

II

Nas Minas da Panasqueira, em virtude da maneira como se apresenta a maioria dos filões do jazigo (filões subhorizontais, com espessura inferior à altura de corte), os números utiliza-

(*) À Beralt Tin & Wolfram, Ltd., o A. agradece a autorização para a publicação destas notas.

dos para controle da exploração são referidos, na sua quase totalidade, ao *metro quadrado de área desmontada*. Tem por isso interesse considerar não o valor dos filões por tonelada a enviar à lavaria mas sim por metro quadrado de área a desmontar.

Por outro lado, como o objectivo da lavra é a produção, para venda, de concentrados com um dado teor final, torna-se cómodo exprimir o valor dos filões em função do número de quilogramas de concentrado final a que darão origem.

Há, assim, vantagem em estabelecer os valores dos filões em *quilogramas de concentrado final, com x % de WO_3, por metro quadrado.*

Convém explicar melhor como se chega a esta unidade prática e qual o seu interesse.

Sejam P e p os pesos, em toneladas, de minério bruto a enviar à lavaria e de concentrado final a obter; T e t os teores, em percentagem de WO_3, desse minério bruto e desse concentrado; r a recuperação da lavaria.

Teremos:

$$P \frac{T}{100} r = p \frac{t}{100} \qquad (1)$$

Desta equação tira-se o teor do minério bruto, em percentagem de WO_3:

$$T = \frac{p\ t}{P\ r} \qquad (\%\ \text{de}\ WO_3)$$

O correspondente número, N, de quilogramas de WO_3 por tonelada de minerio bruto será:

$$N = \frac{1000}{100} T = 10 \frac{p\ t}{P\ r} \qquad (\text{Kg de}\ WO_3/t)$$

Para exprimirmos o valor do minério bruto em quilogramas de concentrado final, com teor t' % de WO_3, por tonelada há que multiplicar a expressão acima por $\frac{100}{t'}$ ou seja, se chamarmos M ao valor resultante:

$$M = 1000 \frac{p\ t}{P\ r\ t'} \qquad (\text{kg conc. com}\ t'\ \%\ WO_3/t)$$

Podemos, agora, passar do valor do minério bruto para o valor dos filões que o fornecem. Se for f a relação entre o número P de toneladas de minério bruto a enviar à lavaria e o número A de metros quadrados de área desmontada necessário para as produzir, ou seja se $P = f \times A$, o valor médio V dos filões, em quilogramas de concentrado, com t' % de WO_3, por metro quadrado, correspondente ao valor M, será:

$$V = f \times M = 1000 \frac{p\ t}{A\ r\ t'} \qquad (2)$$

Atendendo a (1) e a $P = f \times A$ a expressão (2) pode escrever-se:

$$V = 1000 \frac{f\ T}{t'} \qquad (3)$$

Podemos fixar os valores de algumas destas variáveis, de acordo com a prática. Sabe-se, por um lado, pelas estatísticas da Mina, que $f = 1{,}5$ t m² e, por outro, que a recuperação normal da lavaria é de 90 %; quanto a t', por razões de uniformidade destinadas a permitir estabelecer uma escala relativa de valores, é costume considerar-se igual a 70 % de WO_3, para o caso das Minas da Panasqueira que produzem concentrados com «alto teor».

Com estes valores, as fórmulas (2) e (3) escrevem-se:

$$V = \frac{1000\ p\ t}{63\ A} \qquad (4)$$

e

$$V = \frac{150\ T}{7} \qquad (5)$$

Em ambas as fórmulas V vem expresso em quilogramas de concentrado, com 70 % de WO_3, por metro quadrado.

A fórmula (5) permite determinar o valor médio V dos filões a desmontar para que se obtenha um teor médio T para o minério bruto a enviar à lavaria. Pela fórmula (4) determina-se a área total A a desmontar, em filões com valor médio de conjunto V, para que se consiga a necessária produção de p toneladas de concentrado final com teor t.

Para a exploração da Mina, um dos problemas fundamentais é, portanto, o da determinação dos valores individuais e locais v dos vários filões para que, desmontando-se neles, simultâneamente, áreas parciais a se obtenha, correspondente à área total a desmontar A, o valor médio pretendido:

$$V = \frac{\Sigma\ (a\ v)}{A}$$

III

A determinação do valor de filões, pela medição directa das superfícies de volframite nas frentes de ataque, baseia-se na cubicagem daquele mineral existente num dado volume de filão. Para tal medem-se directamente as áreas de volframite à vista na frente de ataque em estudo.

Seja um prisma de filão de arestas a, b, e c (fig. 1), em que a face $a \cdot b$ corresponde à frente em estudo. Se for $a' \cdot b$ a área equivalente ao somatório das áreas parciais de volframite existentes na face $a \cdot b$, necessitamos conhecer a profundidade c' para termos o prisma equivalente ao somatório dos volumes de toda a volframite existente no prisma $a \cdot b \cdot c$. A partir do volume $a' \cdot b \cdot c'$ poder-se-á calcular o número de quilogramas de volframite correspondente à àrea $b \cdot c$ da base do prisma em estudo. Deste valor passar-se-á para o correspondente número de quilogramas de concentrado, com 70 % de WO_3, por metro quadrado, ou seja para o valor do filão tal como o definimos atrás.

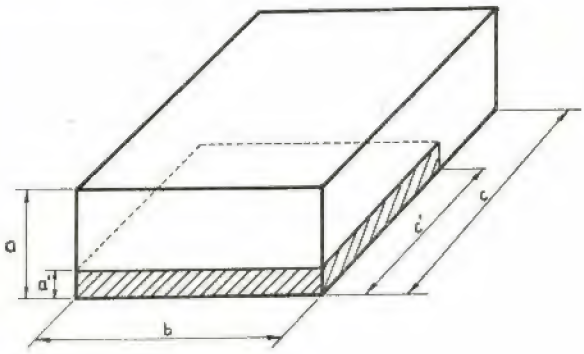


Fig. 1

Como é fácil de ver, a dificuldade do problema consiste na determinação de c', o que implica o conhecimento do comportamento em profundidade da mineralização observada numa face à vista.

Dada a grande diversidade de modos de ocorrência que pode apresentar a volframite nos filões, a solução teórica desta questão não tem interesse. Por isso, para a determinação prática do volume do prisma $a' \cdot b \cdot c'$, obtém-se a área $a' \cdot b$ e multiplica-se esta pela profundidade c do prisma em estudo, afectada dum coeficiente α fixado pela prática.

Seja então S o somatório das áreas parciais de volframite medidas numa frente de comprimento b metros. Sendo o peso específico da volframite da ordem de 7,5, para uma profundidade qualquer c o número de quilogramas de volframite, existente por metro quadrado do filão na zona correspondente a essa frente, será, exprimindo S em centímetros quadrados,

$$\frac{\frac{S.100\,\alpha\,c}{1000}\,.\,7{,}5}{b\;c} = 0{,}75\,\frac{\alpha S}{b} \quad (\text{Kg de volf.}/\text{m}^2)$$

Como a distribuição da mineralização nos filões é, em geral, muito irregular é evidente que este raciocínio só é válido para valores de c suficientemente pequenos.

Tendo a volframite cerca de 76 % de WO_3, o valor do filão, expresso em quilogramas de concentrado, com 70 % de WO_3, por metro quadrado, é, então, dado por

$$v_d = \frac{76}{70}\,.\,0{,}75\,\frac{\alpha S}{b} = 0{,}8\,\frac{\alpha S}{b} \quad \left(\begin{array}{l}\text{Kg de con. com}\\ 70\,\%\ WO_3/\text{m}^2\end{array}\right) \qquad (6)$$

No caso mais geral, para os filões das Minas da Panasqueira, considera-se, actualmente, $\alpha = 0{,}5$; assim, o valor dos filões é dado por

$$v_d = 0{,}4\,\frac{S}{b} \quad (\text{Kg de conc. com } 70\,\%\text{ de } WO_3/\text{m}^2)$$

Por comodidade, utiliza-se, para determinações em série, o gráfico de $\frac{S}{b}$ em função de v_d (fig. 2).

A medição directa das áreas de volframite é feita com fita ou por meio de chapas transparentes com quadrículas.

Para efeito de medição das áreas de volframite as frentes em estudo são divididas, geralmente, em troços parciais de dois metros de comprimento.

Com operadores treinados a medição é relativamente fácil e rápida.

Verifica-se, porém, em numerosos casos, que os valores determinados por este processo se afastam da realidade. Por outras palavras, nota-se a necessidade, por vezes, para poder continuar a admitir o processo como válido, de considerar valores diferentes de 0,5 para o coeficiente α

com que se afecta a profundidade c dos prismas correspondentes às frentes estudadas.

Foi esta uma das razões que levaram a empresa concessionária das Minas da Panasqueira a determinar o valor de filões em lavaria de ensaios.

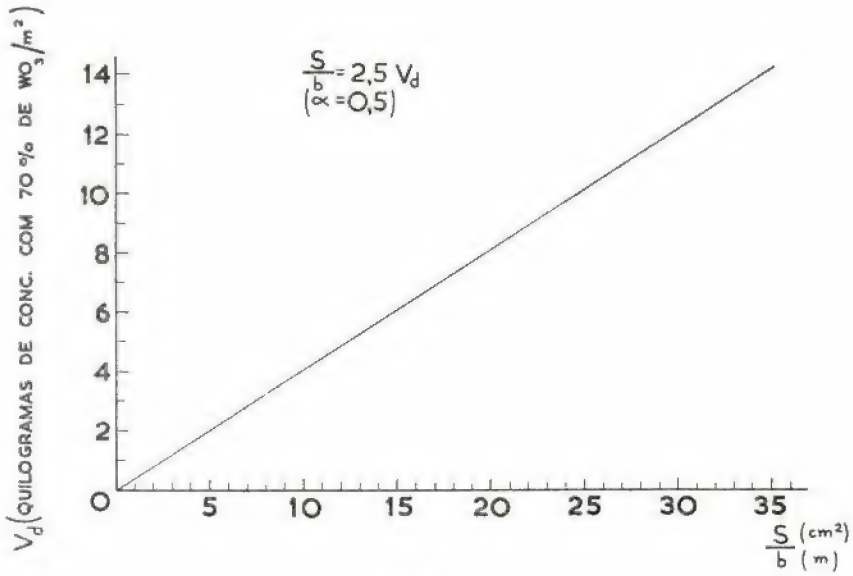


Fig. 2

IV

A Lavaria de Ensaios das Minas da Panasqueira fica situada perto da boca da galeria geral de extracção de Barroca Grande.

O seu diagrama de tratamento (fig. 3) permite uma eliminação razoável de estéril e uma amostragem, tão perfeita quanto possível, dos produtos finais.

À entrada da lavaria as vagonetas, com a amostra a tratar, são pesadas e despejadas numa grade plana com malha de 100 × 75 mm. Sobre esta grade faz-se, manualmente, à maça, a quebragem dos blocos grandes.

O produto inferior a 100 × 75 mm é armazenado numa pequena tremonha de regulação de caudal donde, por meio dum alimentador vibratório, é lançado numa correia transportadora, de 16″ de largura, que o eleva até à entrada duma lavadora rotativa, provida de um crivo de 1 2″.

A fracção superior a 1/2″ segue para uma correia de escolha de 16″ de largura, onde 1 ou 2 escolhedores retiram a parte nìtidamente estéril. O não escolhido alimenta um quebrador de máxilas de 300 × 150 mm (*) e, depois, um moinho de rolos de 15″ × 12″.

A fracção inferior a 1 2″ do crivo da lavadora vai para um crivo vibratório, com malha de 3 × 5 mm. O crivado atravessa um cone de decantação e alimenta uma mesa tipo Hércules; o não crivado segue para o moinho de rolos.

O produto obtido neste moinho é elevado por uma bomba de areias para o crivo vibratório.

A mesa tipo Hércules fornece, apenas, dois produtos: concentrado e estéril (**). O primeiro é decantado num tanque e o segundo, juntamente com o «overflow» deste tanque e com o «overflow» do cone de decantação, é elevado por outra bomba de areias até à entrada dum amostrador automático rotativo, que retira uma amostra contínua representativa do conjunto dos estéreis (***).

Vê-se, pelo que dissemos, que a capacidade desta lavaria é condicionada pela capacidade da mesa (2,5 t h com produto inferior a 3 × 5 mm).

Como foi construída aproveitando máquinas usadas já existentes e outras de fácil construção na Mina, o equilíbrio dos diversos órgãos da

(*) Este quebrador de maxilas substituiu um de 240 × 110 mm, primitivamente existente (fig. 3 e fig. 4), de muito pequena capacidade.

(**) Na realidade, este estéril é, pelas suas características, um «misto».

(***) Projecta-se a montagem duma classificadora para recuperação das areias do conjunto estéril rejeitado, a fim de se aplicarem na construção civil local.

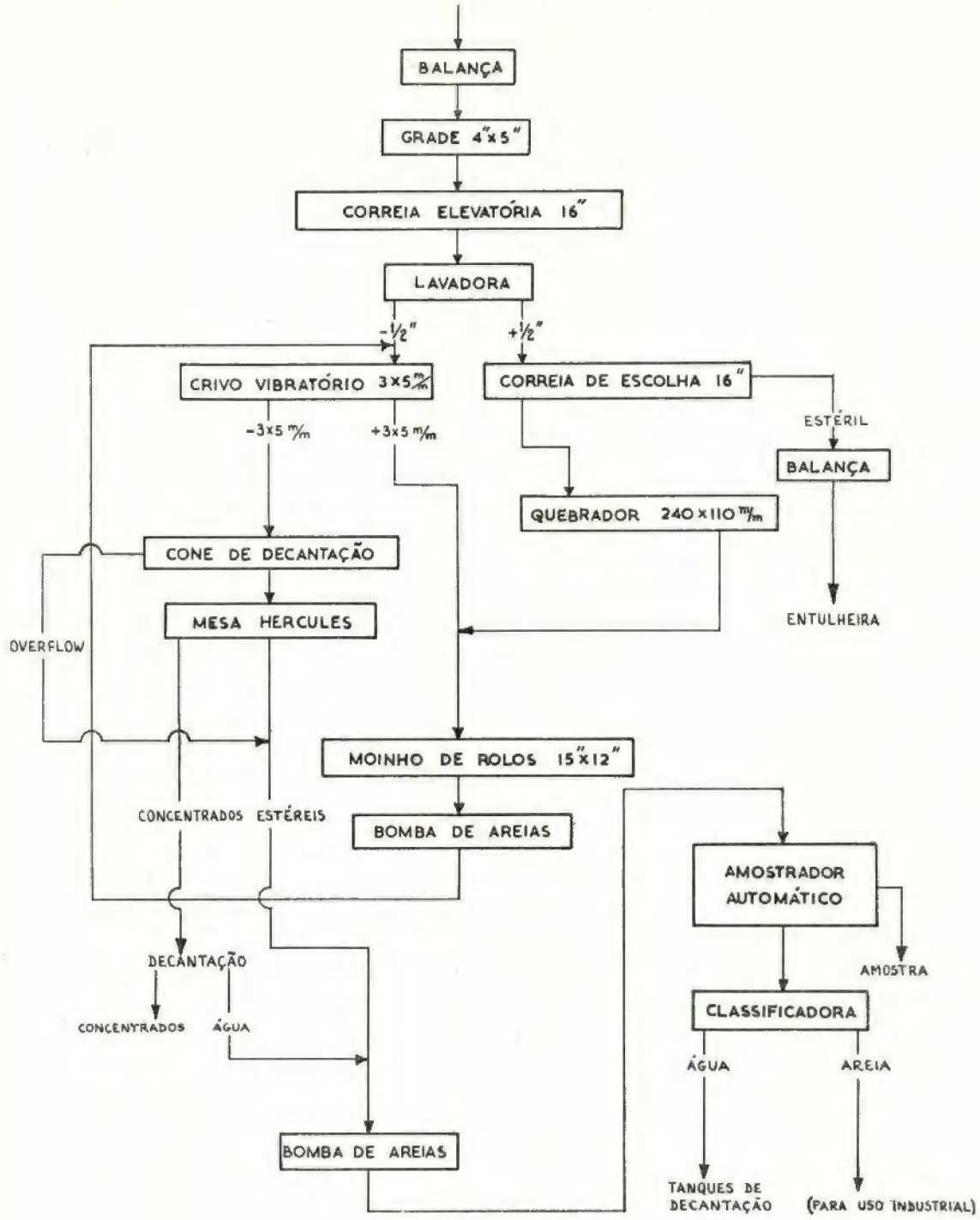


Fig. 3

lavaria não é perfeito. Antes da substituição do primitivo quebrador de 240 × 110 mm pelo actual, era aquele órgão que, normalmente, limitava a capacidade de tratamento.

Os produtos finais desta Lavaria de Ensaios são, como vimos: *a*) estéril graúdo da escolha manual, *b*) concentrado da mesa e *c*) estéril da mesa mais lamas. Fazendo-se a pesagem inicial da amostra a tratar, a pesagem do estéril graúdo da escolha manual (ao qual, dada a maneira como é escolhido, se pode atribuir teor nulo) e a pesagem e análise dos concentrados da mesa,

basta conhecer o teor médio do conjunto estéril-lamas para se poder determinar o teor da amostra tratada. Por isso se projectou uma amostragem automática contínua para se obter com o conveniente rigor o teor médio do conjunto estéril-lamas.

A amostra retirada do conjunto estéril-lamas segue para análise no laboratório da Mina. Vai, também, para este laboratório, para pesagem e análise, a totalidade dos concentrados obtidos.

As amostras ensaiadas nesta lavaria, para efeito de determinação de valores de filões, são provenientes de áreas desmontadas rigorosamente medidas.

Se forem P e P_E os pesos, em toneladas, respectivamente da amostra enviada à Lavaria de Ensaios e do estéril graúdo, retirado na sua escolha manual, o que interessa para o cálculo do valor da amostra é a tonelagem

$$P' = P - P_E$$

que representa um produto equivalente ao que dará o mesmo filão para a lavaria industrial da Mina depois de sofrer escolha nas Instalações de Escolha Manual existentes.

Sejam:

T — teor da amostra a tratar, em percentagem de WO_3,

p_c — peso do concentrado, seco, em toneladas,

t_c — teor deste concentrado, em percentagem de WO_3,

p_e — peso do estéril mais finos das lamas, secos, em toneladas,

t_e — teor do conjunto estéril-lamas, em percentagem de WO_3 e

a — área correspondente à amostra, em metros quadrados.

Teremos:

$$p_e = P' - p_c$$

e

$$T = \frac{p_c\, t_c + p_e\, t_e}{P'} \qquad (\%\ \text{de } WO_3) \qquad (7)$$

O número de quilogramas de WO_3, correspondente à amostra, que se poderia enviar à lavaria industrial, seria

$$10\ T\ P' \qquad (\text{kg de } WO_3)$$

ou, atendendo a (7),

$$10\ (p_c\, t_c + p_e\, t_e) \qquad (\text{kg de } WO_3)$$

e o valor do filão a estudar, expresso em quilogramas de concentrado, com 70 % de WO_3 por metro quadrado, será

$$v_l = \frac{100}{70} \cdot \frac{10\ (p_c\, t_c + p_e\, t_e)}{a}$$

$$= \frac{100}{7} \cdot \frac{p_c\, t_c + p_e\, t_e}{a}$$

V

Sejam, como atrás vimos, v_d e v_l os correspondentes valores dum mesmo filão, calculados, respectivamente, pelo processo de medição directa das superfícies de volframite nas frentes de ataque e por tratamento de amostra na Lavaria de Ensaios. Sendo este último processo o de maior rigor, temos que considerar que o valor, v, mais correcto, do filão será

$$v = v_e$$

Para que v_d seja igual é necessário, atendendo a (6), que

$$v_e = 0{,}8\ \frac{\alpha\, S}{b}$$

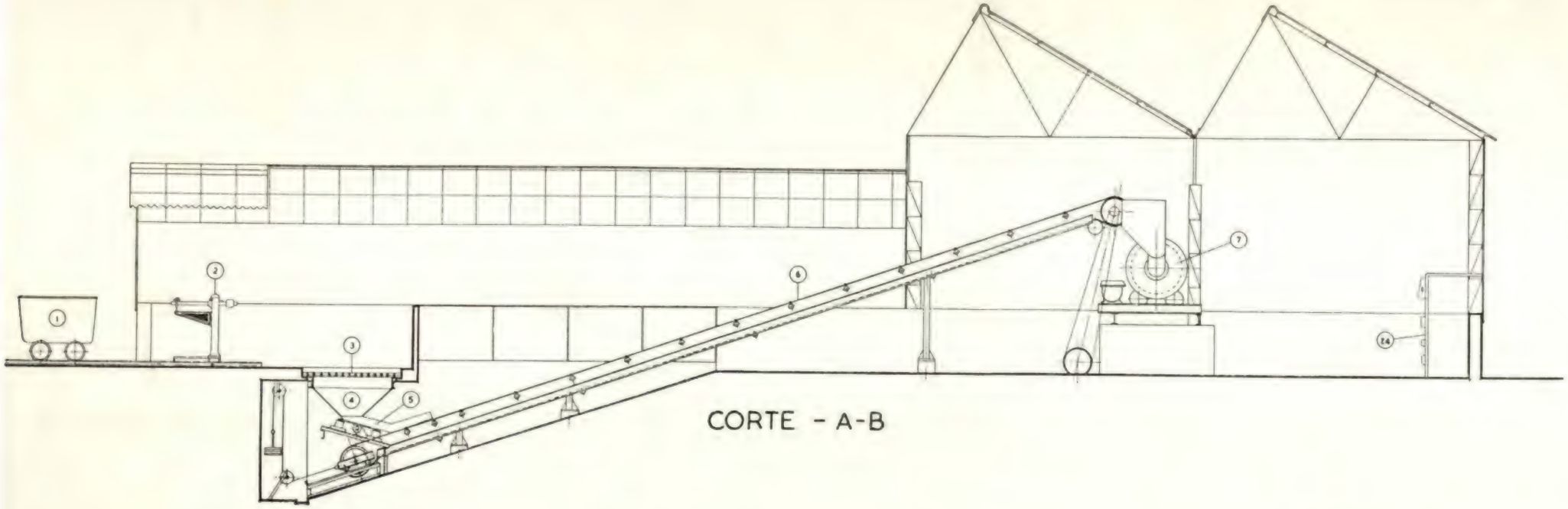
O valor de α mais correcto será, então,

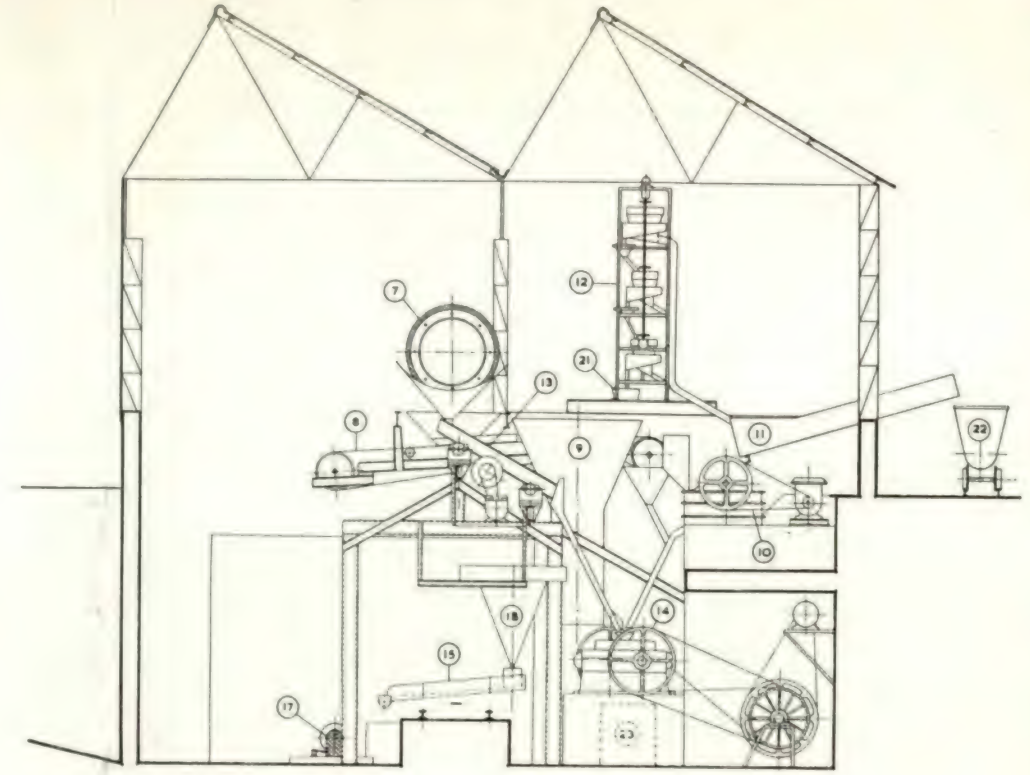
$$\alpha = 1{,}25\ \frac{b\ v_e}{S}$$

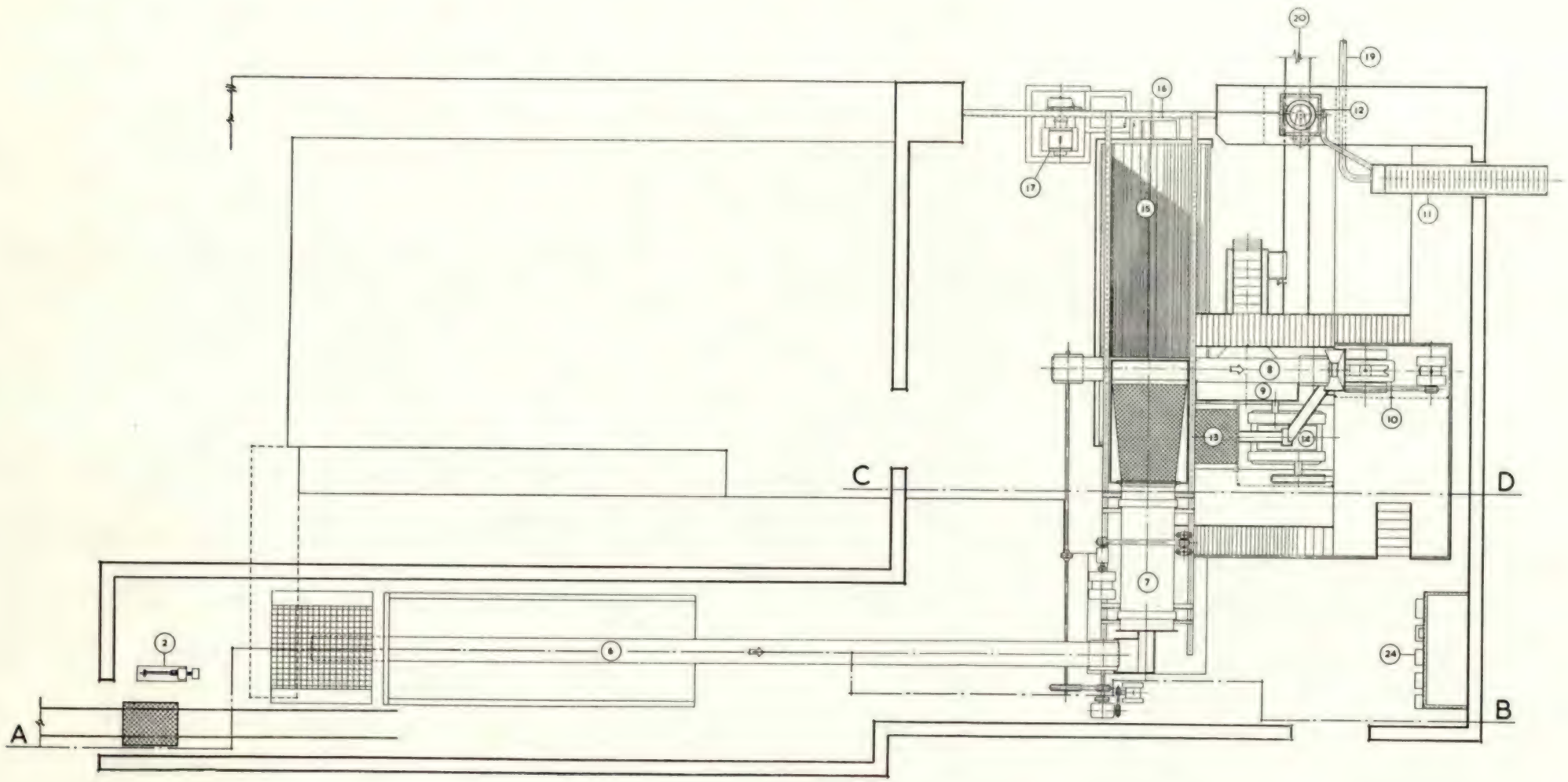
Podemos, deste modo, corrigir o valor de α para os diversos tipos de filões do campo filoneano.

É possível que, no futuro, a comparação de grande número de resultados, obtidos pelos dois processos, venha a permitir estabelecer o coeficiente α em função, ùnicamente, da concentração da volframite nas frentes a estudar. Reduzir-se-ia, portanto, o número de determinações a efectuar na Lavaria de Ensaios, com concomitante embaratecimento e maior rapidez na determinação do valor dos filões.

Este aspecto do problema permanece, por enquanto, em aberto mas, dado o seu interesse, está sendo objecto de estudo. Espera-se poder alcançar resultados positivos.



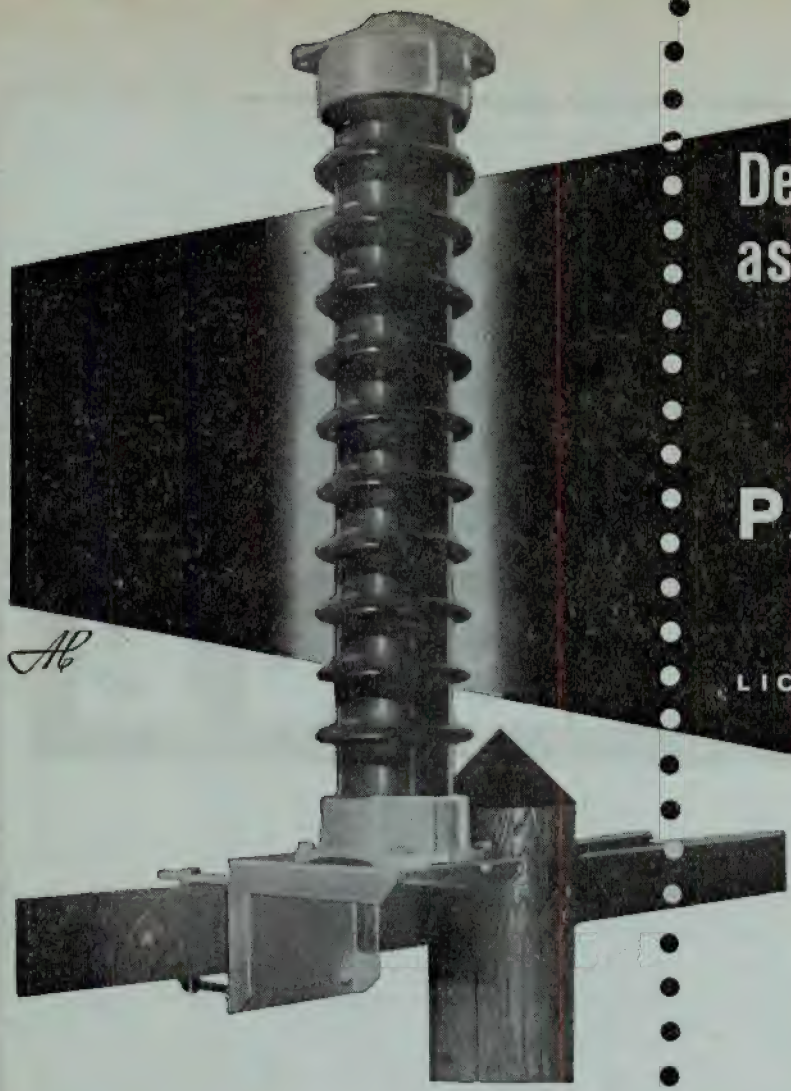




- LEGENDA -

1 - ENTRADA DO MINÉRIO PARA ENSAIO
2 - BALANÇA
3 - GRADE COM # DE 100 X 75 M/M
4 - TREMONHA
5 - ALIMENTADOR VIBRATÓRIO
6 - CORREIA ELEVATÓRIA DE 16"
7 - LAVADORA COM CRIVO DE 1/2"
8 - CORREIA DE ESCOLHA DE 16"
9 - TORVA DE ESTÉRIL
10 - QUEBRADOR DE MAXILAS 240 X 110 M/M
11 - CLASSIFICADORA
12 - AMOSTRADOR AUTOMÁTICO
13 - CRIVO VIBRATORIO 3 X 5 M/M
14 - MOINHO DE ROLOS 15" X 12"
15 - MESA HERCULES
16 - DECANTAÇÃO DE CONCENTRADOS
17 - BOMBA DE AREIAS (AMOSTRAGEM AUTOMÁTICA)
18 - CONE DE DECANTAÇÃO
19 - SAIDA DE ÁGUA E LAMAS
20 - SAIDA DE ESTÉRIL DA ESCOLHA MANUAL
21 - AMOSTRA DE ESTÉRIL
22 - SAIDA DE AREIA ESTÉRIL
23 - BOMBA DE AREIAS
24 - QUADRO ELÉCTRICO

Fig. 4 — Lavaria de Ensaios das Minas da Panasqueira



Defenda eficazmente as suas instalações

com a protecção que lhes pode ser dada pelos

PÁRA-RAIOS ACEC

LICENÇA WESTINGHOUSE

ACEC CHARLEROI

PRODUTO DA MAIS RECENTE E APERFEIÇOADA TÉCNICA DE FABRICAÇÃO

Tipo AX

Pára-raios de expulsão, destinado à protecção de transformadores de distribuição.

Tensão nominal: 0,75 kV a 15 kV

Tipo ASV

Pára-raios de resistência variável, para instalações de grande importância.

Tensão nominal a partir de 3 kV

Tipos ALV e ALS

Pára-raios de resistência variável, para instalações de média importância.

ALV — Tensão nominal: 3 a 25 kV

ALS — Tensão nominal de 0,15 a 0,75 kV

Tipo ALVS

Pára-raios de resistência variável, para instalações importantes.

Tensão nominal de 20 a 85 kV

FABRICANTES

ACEC — ATELIERS DE CONSTRUCTIONS ÉLECTRIQUES DE CHARLEROI

CHARLEROI · BÉLGICA

REPRESENTANTES GERAIS

INEL - INDÚSTRIAS ELÉCTRICAS ASSOCIADAS

Sede em Lisboa: Rua Rodrigo da Fonseca, 76, 4.º
Telef. 730161/2/3/4/5 — Teleg. INELA-LISBOA
Delegação no Porto: Rua de Santa Catarina, 470
Telef. 28841, 28842 e 28843 — Teleg. INELAPO-PORTO

UNILENE

Características:

Leveza; grande resistência ao choque, esmagamento e abrasão; boa flexibilidade; grande estabilidade dimensional; perdas de carga mínimas; imunidade à incrustação, insensibilidade às baixas temperaturas; resistência aos ácidos minerais, alcalis e soluções salinas, inatacabilidade por fungos ou roedores. Não tóxico.

Restrições:

A temperatura máxima de serviço contínuo é de 50° C.

Aplicações:

Construção Civil, Indústria Química, Condutas desmontáveis ou fixas para cerveja, agricultura, vinicultura, sulfato para as vinhas, estábulos, nitreiras, centrais leiteiras, sumos de frutos, águas ácidas, água salgada ou calcárea, condutas de água e ar nas minas, pedreiras, etc.

UNILENE

SOCIEDADE FABRIL DE MATÉRIAS PLÁSTICAS

PORTO
RUA DO HEROÍSMO, 291
Tele { gramas UNISOTRA
fone (prov.) 5 2102

LISBOA
RUA DA EMENDA, 19
Tele { gramas UNISOTRA
fone 2 0448 - 36 7488 - 36 7489

C. D. U. 537.311.33:621 392.5

Enquadramento do transistor na teoria dos Quadripolos lineares

PELO ENG. ELECT. (I. S. T.) J. MARIANO JERVIS PEREIRA

Assistente do I. S. T.
Bolseiro do Centro de Estudos de Energia Nuclear
(Centro de Electrónica)

(Continuação)

4 — O TRANSISTOR

Faz-se um estudo sumário dos tipos mais usuais de transistores. Definem-se os parâmetros:

α^* — ganho de corrente
α — » » » do colector
β — » » » de transferência
γ — » » » do emissor

4.1 — PRINCÍPIO FÍSICO DO FUNCIONAMENTO DOS TRANSISTORES

Um transistor, não é mais que uma associação de junções, semicondutor P semicondutor N, com polarizações convenientes. Fìsicamente o que se pretende é conseguir uma variação na corrente de saturação, através duma junção polarizada inversamente (colector), à custa duma variação de corrente numa outra junção, polarizada directamente (emissor). Embora existam outros tipos de transistores, com um princípio de funcionamento diferente, é conveniente estudar primeiro os de junção. Os conceitos básicos com eles apreendidos são muito úteis no estudo dos restantes tipos.

É comum distinguir três tipos de transistores de junção, a saber os que apresentam uma variação gradual de concentração de impurezas nas junções (grown), os com variação brusca (alloy) e os que possuem um gradiante de concentração de impurezas na base (drift).

No primeiro tipo estão compreendidos aqueles em que a junção é obtida adicionando impurezas convenientes ao elemento puro durante a cristalização. Caracterizam-se por terem uma espessura uniforme na região da base e uma variação gradual de concentração de impurezas, ao passar dum lado ao outro da junção.

Os segundos obtêm-se a partir do cristal puro, intercalando em faces opostas, contactos metálicos contendo impurezas. Fundindo o cristal na zona de contacto essas impurezas passam para o semicondutor. Conseguem-se espessuras uniformes em não mais que $^2/_3$ da superfície das junções e apresentam variações bruscas da concentração de impurezas. O terceiro tipo compreende os chamados «drift transistors». São formadas as junções por difusão de impurezas na superfície duma placa de cristal. Distinguem-se dos do segundo tipo, por não ser necessário fundir as superfícies do cristal. Difundindo o material que constitui a impureza, na fase gasosa, é possível combinar junções plano-paralelas com um gradiante de resistividade na região entre junções (base). Dos três tipos citados são aqueles que permitem atingir frequências e valores de polarização inversa no colector, mais elevados.

4.2 — ESTUDO DOS TRANSISTORES DE JUNÇÃO

4.2.1 — *Tipo «Grown»*

Esquemàticamente, um transistor de junção N — P — N com o seu sistema de polarização, será o indicado da fig. 30.

Como se verifica a junção do emissor tem uma polarização directa, em contraste com a do colector polarizada inversamente.

Representemos o diagrama de energia quando não existem polarizações (fig. 31).

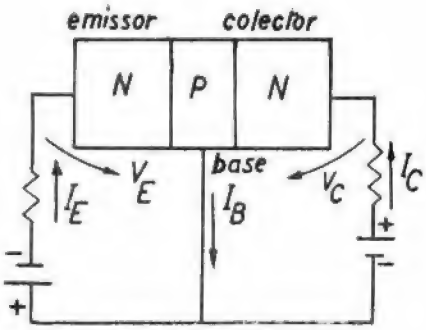


Fig. 30

Como já sabemos será:

$$e_B = e_E \cdot e^{-q\frac{\phi_E}{kT}} = e_C \cdot e^{-q \cdot \frac{\phi_C}{kT}}$$

$$b_E = b_B \cdot e^{-q \cdot \frac{\phi_E}{kT}}$$

$$b_C = b_B \cdot e^{-q \cdot \frac{\phi_C}{kT}}$$

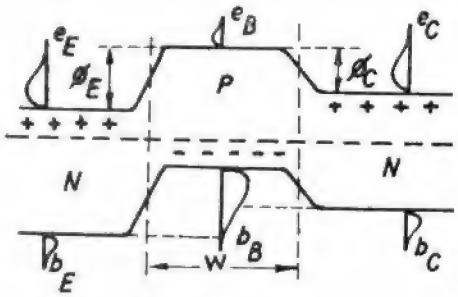


Fig. 31

uma vez que se apliquem polarizações convenientes, o diagrama anterior será modificado, dando origem ao indicado na fig. 32.

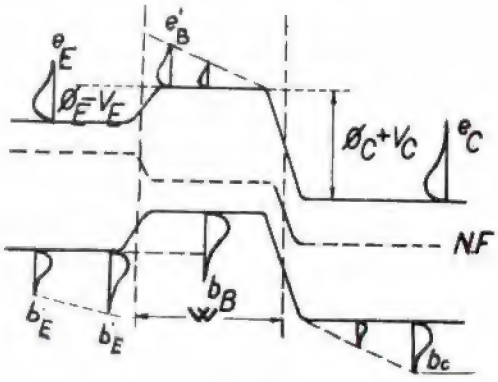


Fig. 32

Se for:

e'_B — densidade electrónica na junção do emissor do lado da base.

e'_E — densidade de buracos na junção do emissor do lado deste

teremos agora

$$e'_B = e_E \cdot e^{-q \cdot \frac{\phi_E - V_E}{kT}} = e_B \cdot e^{q \cdot \frac{V_E}{kT}}$$

$$b'_E = b_B \cdot e^{-q \cdot \frac{\phi_E - V_E}{kT}} = b_E \cdot e^{q \cdot \frac{V_E}{kT}}$$

emissor

—|→ corrente de difusão electrónica (I_{e_E})

←|— corrente de difusão de buracos (I_{b_E})

colector

—|→ corrente de difusão electrónica (I_{e_C})

←|— corrente de difusão de buracos (I_{b_C})

Convencionemos arbitràriamente que a corrente de buracos é positiva quando penetra no transistor. Teremos então:

$$I_{e_E} < 0 \qquad I_{e_C} > 0$$

$$I_{b_E} < 0 \qquad I_{b_C} > 0$$

$$I_E < 0 \qquad I_C > 0$$

Definamos agora o parâmetro «α», a que se dá o nome de ganho de corrente intrínseco, à custa de três outros parâmetros α^*, β e γ como segue:

$$\alpha = -\left(\frac{\partial I_C}{\partial I_E}\right)_{V_C} = \left(\frac{\partial I_C}{\partial I_{e_C}}\right)_{V_C} \times -\left(\frac{\partial I_{e_C}}{\partial I_{e_E}}\right)_{V_C} \times \left(\frac{\partial I_{e_E}}{\partial I_E}\right)_{V_C} = \alpha^* \times \beta \times \gamma \qquad (37)$$

com

α^* (ganho de corrente do colector) $= \left(\frac{\partial I_C}{\partial I_{e_C}}\right)$

β (ganho de corrente de transferência $= -\left(\frac{\partial I_{e_C}}{\partial I_{e_E}}\right)$

γ (ganho de corrente do emissor) $= \left(\frac{\partial I_{e_E}}{\partial I_E}\right)$

Parâmetro $\gamma = \left(\frac{\partial I_{e_E}}{\partial I_E}\right)_{V_C}$

Como explicámos anteriormente, (ver fig. 29) simplificamos o cálculo deste coeficiente admitindo em primeira aproximação que a exponencial, solução da equação de difusão, pode ser substituída por uma recta. Será então para a corrente de difusão de buracos

$$I_{b_E} = -q \cdot S \cdot D_{b_E} \frac{b'_E - b_E}{L_{b_E}}$$

$$= -q\,S \cdot \frac{D_{b_E} \cdot b_E}{L_{b_E}} \left(e^{q \cdot \frac{V_E}{kT}} - 1 \right)$$

com

D_{b_E} — constante de difusão dos buracos no semi-condutor N do emisor
S — superfície da junção do emissor
L_{b_E} — comprimento de difusão dos buracos na zona do emissor
q — carga electrónica.

A corrente electrónica, através da junção do emissor, difunde-se na região da base e o seu valor será para $W << L_{e_B}$:

$$I_{e_E} = -q \cdot S \cdot D_{e_B} \cdot \frac{e'_B - 0}{W} =$$

$$= -q\,S \cdot \frac{D_{e_B} \cdot e_B}{W} \cdot e^{q \frac{VE}{kT}}$$

com

D_{e_B} — constante da difusão dos electrões na região da base
W — largura da região da base.

A corrente total através da junção do emissor será

$$I_E = -q\,S \left(\frac{D_{e_B} \cdot e_B}{W} + \frac{D_{b_E} \cdot b_E}{L_{b_E}} \right) e^{q \frac{VE}{kT}} + q\,S \cdot \frac{D_{b_E} \cdot b_E}{L_{b_E}} \quad (35)$$

que para $v_E = 0$, toma o valor

$$I_E = -q\,S \cdot \frac{D_{e_B} \cdot e_B}{W},$$

valor este que traduz a influência da junção do colector.

O valor de γ será agora

$$\gamma = \frac{\dfrac{D_{e_B} \cdot e_B}{W}}{\dfrac{D_{e_B} \cdot e_B}{W} + \dfrac{D_{b_E} \cdot b_E}{L_{b_E}}}$$

Lembremos que o valor da condutividade dum semicondutor é dado por (ver 18) $\sigma = e \times q \times \times \mu_e + b \times q \times \mu_b$, que no caso dum semicondutor N, se reduz simplesmente a $\sigma_N = e \times \times q \times \mu_e$ porque como sabemos (ver 23) $e >> b$. Aplicando esta expressão ao caso presente, podemos pôr

$$\frac{b_E}{e_B} = \frac{\rho_E}{\rho_B} \times \frac{\mu_e}{\mu_b} \quad (38)$$

em que

ρ_E — resistividade da região do emissor
ρ_B — » » » da base
μ_e — mobilidade electrónica no semicondutor N
β_b — mobilidade dos buracos no semicondutor P

A expressão de γ será agora

$$\gamma = \left(1 + \frac{\rho_E \cdot W}{\rho_B \cdot L_{b_E}} \right)^{-1} \quad (39)$$

valores elevados de γ conseguem-se para

$$W << L_{b_E} \text{ e } P_B >> \rho_E$$

Num transistor corrente têm-se os valores seguintes:

$\rho_E = 0{,}1\ \Omega$ cm
$\rho_B = 5\ \Omega$ cm
$W = 2 \times 10^{-3}$ cm
$L_{b_E} = 5 \times 10^{-3}$ cm ($\simeq 10^{-5}$ seg. para o período de recombinação) e
$\gamma \simeq 0{,}992$

Parâmetro $\beta = -\left(\dfrac{\partial I_{e_C}}{\partial I_{CE}} \right)_{V_C}$

O cálculo de β não é mais que a determinação dum cociente diferencial, entre uma corrente de recombinação e a de difusão. Com efeito

$$\beta = -\left(\frac{\partial I_{e_C}}{\partial I_{e_C}} \right) = -\left\{ \frac{\partial(-I_{e_E} + \text{corrente de recombinação})}{\partial I_{e_E}} \right\}$$

$$\beta = 1 - \frac{\partial\ (\textit{Corrente de recombinação})}{\partial I_{e_E}}$$

Quando estudámos a equação de difusão (3.2) vimos que a solução era dada por uma exponencial. Para um excesso Δe de electrões do lado do emissor e uma espessura da base $W > L_{e_B}$ teríamos a variação representada na fig. 33. Como é fácil verificar, a superfície a tracejado é metade do valor total da superfície compreendida entre a exponencial e o eixo dos xx. Isto

sugere-nos uma simplificação que será o supor o fenómeno como dando-se num comprimento total $2\,L_{e_B}$. Sendo assim, teremos uma corrente de recombinação proporcional a $\frac{\Delta e}{2\,L_{e_B}}$ e como o caso que nos interessa é aquele em que $W \ll L_{e_B}$, teremos um factor de redução $\frac{W}{2\,L_{e_B}}$. Assim a corrente de recombinação será proporcional a $\frac{\Delta e}{2\,L_{e_B}} \cdot \frac{W}{2\,L_{e_B}}$ enquanto que a de difusão será proporcional a $\frac{\Delta e}{W}$ pelo que

$$\beta = 1 - \frac{W^2}{4\,L_{e_B}^2}\,. \qquad (40)$$

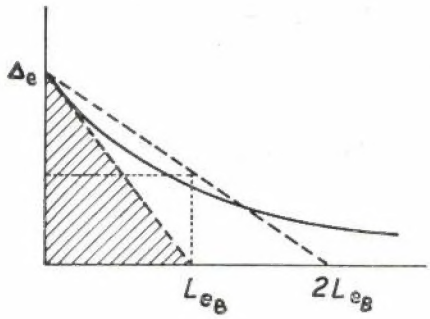


Fig. 33

É evidente que esta dedução do valor de β é muito aproximada, além de que supõe dar-se o fenómeno de recombinação exclusivamente em volume. Havendo fenómenos de recombinação em superfície, a expressão de β terá de ser modificada.

O valor de β é sempre muito próximo da unidade nos transistores correntes.

Corrente de saturação no colector

Suponhamos $I_E = 0$ e calculemos o valor da corrente através da junção do colector. O raciocínio que utilizamos é em tudo análogo ao feito na determinação de I_E.

Assim dado que $e^{-q\,.\,\frac{\phi_C - V_C}{kT}} \simeq 0$ temos

$$I_{b_C} = q\,S\,.\,\frac{D_{b_C}\,.\,b_C}{L_{b_C}}$$

e

$$I_{e_C} = q\,S\,.\,\frac{D_{e_B}\,.\,e_B}{W}\,.\,e^{q\,.\,\frac{V_E}{kT}}$$

Da expressão de I_E (35) tiramos o valor de $e^{q\frac{V_E}{kT}}$ para $I_E = 0$ que substituído na expressão I_{e_C} dá

$$I_{C_0} = (I_{b_C} + I_{e_C})_{I_E=0} =$$

$$= q\,S\left[\frac{D_{b_C}\,.\,b_C}{L_{b_C}} + \frac{D_{e_B}\,.\,e_B}{W}\,(1-\gamma)\right]$$

Notemos porém que para $I_E = 0$, terá de ser $V_E > 0$ o que implica uma densidade electrónica na região base, muito inferior ao valor e_B de equilíbrio termodinâmico. Teremos um fenómeno de regeneração, na região da base, traduzido por uma corrente de difusão que por um raciocínio simples, semelhante ao efectuado no cálculo de β, será

$$q\,S\,.\,\frac{D_{e_B}\,.\,e_B}{L_{e_B}}\,.\,\frac{W_C}{L_{e_B}}$$

O valor de I_{C_0} será finalmente

$$I_{C_0} = q\,S\left[\frac{D_{b_C}\,.\,b_C}{L_{b_C}} + \frac{D_{e_B}\,.\,e_B}{L_{e_B}}\,(1-\gamma) + \frac{D_{e_B}\,.\,e_B\,.\,W}{L^2_{e_B}}\right] \qquad (41)$$

Parâmetro $\alpha^* = \frac{\partial I_C}{\partial I_{e_C}}$

Sabemos que no interior dum semicondutor, exceptuando junções, se deve verificar sempre, num estado de equilíbrio, a neutralidade de cargas. Então da fig. 32 podemos antecipar que ao gradiante de difusão dos buracos, na região do colector, corresponda também um gradiante de difusão dos electrões.

Porém a tal gradiante corresponderia uma corrente de difusão de electrões, impossível de se manter, devido à polarização inversa existente na junção do colector. Deverá existir, pois, um campo eléctrico que criando uma corrente de condução electrónica, equilibre a de difusão. Esse campo terá uma intensidade pequena, visto actuar numa distribuição de electrões de densidade e_C enquanto que na corrente de difusão está apenas interessada uma pequena percentagem de e_C (a existência do campo traduz uma pequena inclinação das bandas electrónicas tal como se indica na fig. 34). Adicionando-se ao

valor da corrente de difusão dos buracos, existirá agora uma corrente de condução, cujo valor é porém desprezável desde que $e_C >> b_C$ (resistividade do colector $\sim 1\,\Omega$ cm) se no entanto a resistividade do colector for mais elevada ($\sim 10\,\Omega$ cm), o valor de e_C continuará a ser maior do que o de b_C, mas sòmente por uma ordem de grandeza pelo que a corrente provocada pelo campo será da ordem dos 10 % da de difusão.

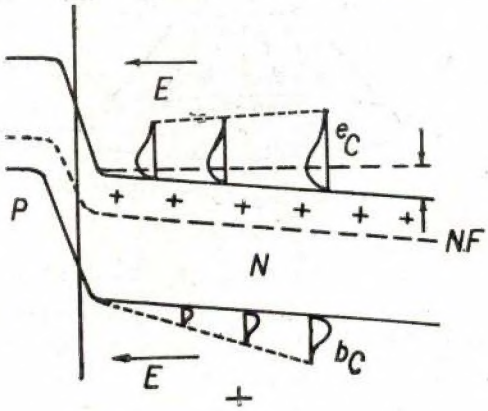


Fig. 34

Sendo assim, a corrente electrónica fluindo do emissor através da base para o colector, vai requerer um aumento do campo na região do colector de forma a manter os gradiantes da concentração. Teremos um novo termo na corrente de buracos que será proporcional à corrente electrónica do emissor. Assim

$$I_{e_C} = -qS\,(e_C \,.\, \mu_e \,.\, \text{grad } V + D_e \,.\, \text{grad } e_C)$$
$$I_{b_C} = -qS\,(b_C \,.\, \mu_b \,.\, \text{grad } V - D_b \,.\, \text{grad } b_C)$$

Fazendo $I_{e_C} = I_{e_E}$ e grad e_C = grad $b_C = \dfrac{b_c}{L_{b_C}}$ para que haja neutralidade de carga espacial, teremos eliminando grad V

$$I_{e_C} = I_{e_E}$$

$$I_{b_C} = I_{e_E} \cdot \frac{b_C \,.\, \mu_b}{e_C \,.\, \mu_e} -$$

$$- qS \cdot \frac{D_b \,.\, b_C}{L_{b_C}} \left(\frac{b_C}{e_C} + 1\right)$$

pelo que

$$I_C = I_{e_E} \left(1 + \frac{b_C \,.\, \mu_b}{e_C \,.\, \mu_e}\right) -$$

$$- qS \,.\, \frac{D_b \,.\, b_C}{L_{b_C}} \left(\frac{b_C}{e_C} + 1\right) \qquad (42)$$

então

$$\alpha^* = \frac{\partial I_C}{\partial I_{e_C}}$$

será igual a

$$\alpha^*_{NPN} = 1 + \frac{b_C \,.\, \mu_b}{e_C \,.\, \mu_e}$$

e (43)

$$\alpha^*_{PNN} = 1 + \frac{e_C \,.\, \mu_e}{b_C \,.\, \mu_b}$$

Num trabalho de tese, recentemente apresentado, mostra-se que os valores de α^* devem ser corrigidos para valores de corrente no colector inferiores a $\dfrac{I_{C_0}}{\alpha^* - 1}$. O valor corrigido de α^* é

$$\alpha^*_{NPN} = 1 + \frac{b_C \,.\, \mu_b}{2\, e_C \,.\, \mu_e} \qquad (44)$$

Parâmetro $\alpha = \alpha^* \,.\, \beta \,.\, \gamma$

Coligindo os resultados anteriores temos

$$\alpha = \left(1 + \frac{b_C \,.\, \mu_b}{2\, e_C \,.\, \mu_b}\right) \left(1 - \frac{W^2}{4 L^2_{e_b}}\right) \left(1 + \frac{\rho_E \,.\, W}{\rho_B \,.\, L_{b_E}}\right)^{-1} \qquad (45)$$

oscilando os valores de α entre 0,90 e 0,99.

A partir deste parâmetro define-se outro também muito importante: o parâmetro α_{CB} chamado ganho de corrente entre o colector e a base.

$\alpha_{CB} = \left(\dfrac{\partial I_C}{\partial I_B}\right)_{V_C}$. Dado que $I_B = -I_E - I_C$ vem

$$\frac{\partial I_E}{\partial I_B} = -(1 + \alpha_{CB}) \text{ e } \alpha_{CB} = \frac{\partial I_C}{\partial I_E} \,.\, \frac{\partial I_E}{\partial I_B} = -\alpha \,.\, \frac{\partial I_E}{\partial I_B}$$

ou seja

$$\alpha_{CB} = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \qquad (46)$$

donde

$$\alpha_{CB} = \left(\frac{\rho_E \,.\, W}{\rho_B \,.\, L_{b_E}} + \frac{W^2}{4 L^2_{e_b}} - \frac{b_C \,.\, \mu}{2\, e_C \,.\, \mu_e}\right)^{-1}$$

Se a resistência do colector for baixa $\dfrac{b_C \,.\, \mu_S}{e_C \,.\, \mu_e} << 1$

$$\text{e } \alpha_{CB} = \frac{4\, \rho_B\, L^2_{eB}\, L_{bE}}{4\, \rho_E\, L^2_{eB}\, W + \rho_B\, L_{b_E}\, W^2}$$

e como nos transistores mais usuais

$$W^2 << 4 L_{eB}^2$$

vem finalmente

$$\alpha_{CB} = \frac{\rho_B \cdot L_{bE}}{\rho_E \cdot W} \qquad (47)$$

Das expressões deduzidas conclui-se que para valores elevados de α_{CB} interesse que L_{bE} e L_{eB} tenham valores elevados e que W seja pequeno.

Notemos ainda que a um aumento de polarização do colector corresponde, por aumentar a espessura efectiva da barreira, uma diminuição da espessura efectiva da base. Podemos prever um aumento de α_{CB} com V_C.

4. 2. 1. — *Transistor tipo alloy*

Comparemos agora este tipo de transistor com o anterior começamos por analizar duas curvas que nos dão a variação de α_{CB} com a corrente no emissor. Embora, como dissemos anteriormente, para valores de I_E tão elevados se deva considerar os efeitos de recombinação e o dos campos eléctricos na região da base, os resultados retidos anteriormente são substancialmente correctos.

Como se nota da figura 35, α_{CB} é decrescente para valores elevados de I_E. Este fenómeno é devido a que o excesso de concentração das cargas minoritárias é da ordem da concentração normal das maioritárias, pelo que o valor de ρ_B é diminuído. Físicamente este efeito traduz-se, por um decrescimento do parâmetro γ e tem interesse para os transistores de potência.

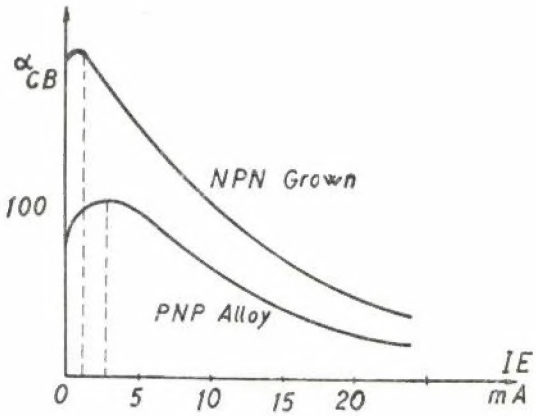
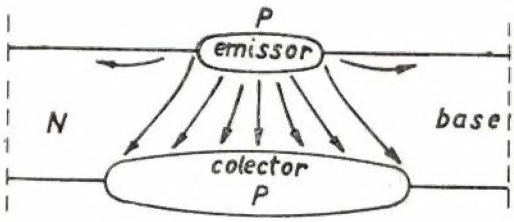


Fig. 35

O aumento de α_{CB} para valores baixos de I_E está ligado ao aumento de β, sendo mais pronunciado para os transistores tipo alloy. Tal facto é devido a que neste tipo de transistores, o fenómeno de recombinação em superfície predomina sobre o do volume.

Esquemàticamente, um transistor tipo alloy apresenta a seguinte configuração (fig. 36).



Fig, 36

Como vemos o fenómeno de recombinação vai dar-se numa região anelar em torno do emissor.

Seja J_s a densidade de corrente de recombinação tal que $J_s = q\,b\,.\,s.$ onde b representa a concentração de buracos medido junto à superfície da junção do emissor e s é a velocidade de recombinação. A intensidade total será $I = q\,.\,b\,.\,s\,.\,S$ onde S é a superfície total onde se dá a recombinação.

A corrente de buracos no emissor será

$$I_{bE} = \frac{q \cdot S_E \cdot b \cdot D_b}{W}$$

sendo S E a superfície do emissor

Suprimindo b vem

$$I_S = \frac{s \cdot S \cdot I_{bE} \cdot W}{S_E \cdot D_b}$$

e o valor de β será

$$\rho = 1 - \frac{I_s}{I_{bE}} = 1 - \frac{s \cdot S \cdot W}{S_E \cdot D\,b} \qquad (48)$$

Notemos que para os transistores tipo Grown existe também um termo análogo para β mas como $\frac{S}{S_E} << 1$ ele pode ser desprezado.

À medida que o valor de I_E aumenta, temos valores crescentes do gradiante $\frac{b}{W}$ e dado que se deve verificar a neutralidade de carga espe-